



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

**FACOLTÀ DI INGEGNERIA
DIPARTIMENTO DI PROCESSI CHIMICI DELL'INGEGNERIA**

**TESI DI LAUREA MAGISTRALE IN
INGEGNERIA DEI MATERIALI**

**SVILUPPO DI NANOFIBRE POLIMERICHE MEDIANTE
PROCESSO DI MELT-ELETTROSPINNING**

Relatore: Prof. Michele Modesti

Correlatore: Prof.ssa Alessandra Lorenzetti

Laureando: DAVIDE MIANA

ANNO ACCADEMICO 2010-2011

Alla mia famiglia

Ridi e il mondo riderà con te, piangi e piangerai da solo.

(Old Boy)

Indice

Introduzione	1
 Capitolo 1	
PROCESSO DEL MELT-ELETTROSPINNING.....	3
1.1 Introduzione al melt-elettrospinning	3
1.2 Nanofibre e melt-elettrospinning	5
1.3 Storia del melt-elettrospinning	6
1.4 Processo	7
1.4.1 Aspetti fondamentali	8
1.4.2 Studio dei parametri	9
1.4.3 Diametro delle fibre	10
1.4.4 Viscosità del fuso polimerico	10
1.4.5 Potenziale applicato	11
1.4.6 Distanza tra ugello e collettore	11
1.4.7 Uniformità dei diametri delle fibre	12
1.4.8 Allineamento delle fibre	13
1.4.9 Apparati di melt-elettrospinning di letteratura	13
1.5 Applicazioni	20
1.5.1 Filtri	21
1.5.2 Applicazioni biomedicali	22
1.5.2.1 Protesi mediche	23
1.5.2.2 Ingegneria tissutale	23
1.5.2.3 Copertura di ferite	23
1.5.2.4 Rilascio di sostanze a composizione farmaceutica	24
1.5.2.5 Cosmetici	24
1.5.2.6 Tessuti protettivi	25
1.5.3 Applicazioni ottiche ed elettriche	25
 Capitolo 2	
MATERIALI UTILIZZATI	27
2.1 Affinity LDPE	27
2.1.1 Formula chimica e produzione del PE	27
2.1.2 Proprietà	28
2.1.3 Applicazioni	28
2.1.4 Affinity	29
2.2 PET	29
2.2.1 Formula chimica e produzione	29
2.2.2 Proprietà	30
2.2.3 Applicazioni	31
2.2.4 PET degli esperimenti	31
2.3 Additivi conduttivi	32
2.3.1 Polimeri estrinsecamente conduttori	32
2.3.2 Dispersione	32
2.3.3 Percolazione	33
2.3.4 Nanotubi di carbonio	34
2.3.4.1 Definizione	34
2.3.4.2 Nanotubi a parete singola – SWNT.....	34
2.3.4.3 Nanotubi a parete multipla – MWNT	35

2.3.4.4 Resistenza meccanica	36
2.3.4.5 Conduttività	36
2.3.4.6 Nanotubi degli esperimenti	37
2.3.5 Grafite	38
2.3.5.1 Struttura	38
2.3.5.2 Proprietà	38
2.3.5.3 Applicazioni	39
2.3.5.4 Grafite degli esperimenti	40
2.4 Plastificante	40
2.4.1 Definizione	40
2.4.2 Meccanismo d'azione	41
2.4.3 Classificazione	41
2.4.4 Plastificante degli esperimenti	42

Capitolo 3

STRUMENTAZIONE	43
3.1 Microscopio elettronico a scansione (SEM)	43
3.2 Analizzatore dielettrico (DEA)	45
3.3 Calorimetria a scansione differenziale (DSC)	49
3.4 Melt flow index (MFI)	51
3.5 Plastografo Brabender®	52
3.6 Pressa per stampaggio a compressione	53
3.7 Estrusore bivate	54

Capitolo 4

SEZIONE SPERIMENTALE	59
4.1 Obiettivi	59
4.2 Fasi della ricerca	59
4.3 Impianto pilota	60
4.3.1 Estrusore	65
4.4 Materiali utilizzati	66
4.5 Preparazione delle miscele polimeriche	66
4.6 Prove di laboratorio	67
4.7 Risultati ottenuti: affinity LDPE	67
4.7.1 Caratterizzazione	67
4.7.1.1 Temperatura di fusione	67
4.7.1.2 Analisi dielettrica	68
4.7.1.3 Melt flow index	71
4.7.2 Studio dei parametri	72
4.7.2.1 Effetto della temperatura	72
4.7.2.2 Effetto della portata	74
4.7.2.3 Effetto del voltaggio	76
4.7.2.4 Effetto della percentuale di grafite	78
4.7.2.5 Effetto della percentuale di CNT	82
4.7.2.6 Effetto del plastificante	87
4.8 Risultati ottenuti: PET	88
4.8.1 Caratterizzazione	88
4.8.1.1 Temperatura di fusione	88
4.8.1.2 Analisi dielettrica	88
4.8.2 Studio dei parametri	92
4.8.2.1 Effetto della temperatura	92

4.8.2.2 Effetto della portata	98
4.8.2.3 Effetto del voltaggio	104
4.8.2.4 Effetto della percentuale di grafite	109
4.8.2.5 Effetto della percentuale di CNT	112
Conclusioni	121
Bibliografia	125

Introduzione

Negli ultimi anni l'interesse per le nanotecnologie è progressivamente aumentato, e lo testimonia l'elevato numero di articoli scientifici che riguardano questo argomento.

In realtà, le prime osservazioni e misurazioni delle dimensioni nanometriche vennero effettuate molti decenni fa, durante la prima decade del XX secolo, per opera di Richard Adolf Zsigmondy, che studiò, in particolare, le soluzioni colloidali di oro; fu anche il precursore del 'nanometro', termine da lui usato per caratterizzare queste particelle, dalle dimensioni minori della lunghezza d'onda della luce.

Successivamente, il fisico Richard Feynman, nell'importante discorso *There's Plenty of Room at the Bottom*, tenuto a Caltech il 29 dicembre 1959, pose le basi concettuali della nanotecnologia, spiegando come si poteva produrre e caratterizzare, grazie a precisi strumenti, materiali di grandezza nanometrica. Dichiarò che, a quelle dimensioni, la legge di gravità perdeva di importanza, mentre erano decisivi altri aspetti, tra cui le forze di Van der Waals e la tensione di superficie: le proprietà dei materiali, a livello nanometrico, assumevano sfaccettature totalmente diverse.

Con lo sviluppo di apparecchiature sempre più avanzate, come il microscopio a effetto tunnel, le ricerche puntavano a raggiungere risultati via via più ambiziosi: la nanotecnologia non si figurava più solamente come uno studio da laboratorio ma cominciava a produrre importanti applicazioni, ad esempio nell'ingegneria tissutale, nella catalisi chimica, nelle batterie a risparmio di energia, nei dispositivi semiconduttori, etc. Le ripercussioni tecnologiche ed economiche furono notevoli, e oggi, agli inizi del terzo millennio, si avvertono le conseguenze in molti settori della scienza.

Numerosi gruppi di ricerca si focalizzarono sullo studio delle nanofibre: fibre caratterizzate da un diametro di dimensioni nanometriche, e dotate di proprietà uniche, derivanti dall'elevatissimo rapporto area/volume. Le nanofibre vengono comunemente ottenute per elettrofilatura di soluzioni polimeriche, nelle quali il solvente può essere, in alcuni casi, acqua o altro solvente organico. Il principale vantaggio dell'elettrofilatura di soluzioni polimeriche è legato al fatto che questo processo è stato molto studiato in anni recenti ed è stato applicato ad un gran numero di polimeri per una vasta gamma di applicazioni. D'altra parte la possibilità di utilizzare l'elettrofilatura in soluzione è connessa all'esistenza di un opportuno solvente, a

temperatura ambiente o di poco superiore, per il polimero prescelto. Questo fa sì che molti polimeri di potenziale interesse, quali ad esempio il PE, il PP, etc non possano essere processati mediante elettrospinning di soluzioni. Oltre a ciò va considerato che durante l'elettrospinning di soluzioni polimeriche, elevate quantità di solvente vengono disperse nell'ambiente e devono quindi essere captate onde evitare problemi di sicurezza e/o ambientali.

Per queste ragioni si è deciso di analizzare, in questo lavoro di tesi, un metodo per produrre nanofibre polimeriche a partire da fusi polimerici e non da soluzioni: il melt-elettrospinning. In questo modo è potenzialmente possibile ottenere nano fibre di polimeri non processabili in soluzione; si evita inoltre la dispersione nell'ambiente di notevoli quantità di solvente, per cui il processo è certamente più "verde".

In questa tesi si è quindi messo a punto un impianto pilota innovativo di melt elettrospinning e, con questo, è cominciata l'analisi di sensitività di parametri di processo (in particolare sono stati esaminati temperatura, portata e voltaggio) e del polimero utilizzato. Sono state eseguite diverse prove con un polimero apolare (polietilene a bassa densità) e un polimero polare (polietilene tereftalato). Si è inoltre studiato l'effetto di alcuni additivi (nanotubi di carbonio, grafite e plastificante), aggiunti ai polimeri puri, sulle caratteristiche delle fibre ottenute nel processo.

I campioni ottenuti sono stati caratterizzati mediante il microscopio a scansione elettronica (SEM) al fine visualizzare le fibre micro- e nanometriche ottenute e di misurarne i diametri medi.

Capitolo 1

PROCESSO DEL MELT-ELETTROSPINNING

1.1 INTRODUZIONE AL MELT-ELETTROSPINNING

Il melt-elettrospinning è una tecnica per produrre fibre polimeriche di dimensioni nanometriche partendo da materiale fuso. Il principio di funzionamento è abbastanza semplice: il polimero fuso fuoriesce da un ugello (spinto da una pompa che può essere una pompa a siringa o un estrusore) e, grazie ad un potente campo elettrico, viene “attratto” verso un collettore metallico carico. In seguito alla stiratura operata dal campo elettrico e alla ramificazione del getto di polimero in uscita dal ugello, dovuta all’instaurarsi di una serie di instabilità nel getto stesso, il diametro del fuso si assottiglia notevolmente fino al punto di poter produrre fibre nanometriche.

L’accostamento con l’elettrospinning da soluzione, processo molto studiato negli ultimi anni, è immediato: con questa tecnica¹ il polimero è sciolto in un opportuno solvente per poi essere attratto, sempre per mezzo di un campo elettrico, sulla piastra metallica. L’utilizzo del solvente, pur essendo la chiave del processo, presenta alcuni svantaggi:

- il solvente può essere tossico, generare vapori nocivi, o in generale presentare problemi di utilizzo;
- alcuni polimeri non sono solubili a temperatura ambiente, ad esempio il polietilene;
- l’impatto ambientale causato dai solventi può essere notevole, e si possono creare problemi di smaltimento;
- il costo del solvente può essere un parametro importante da considerare.

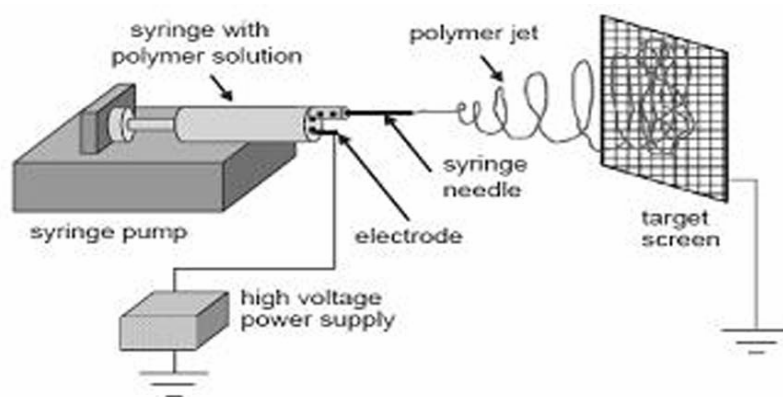


Figura 1.1 – Setup di elettrospinning.

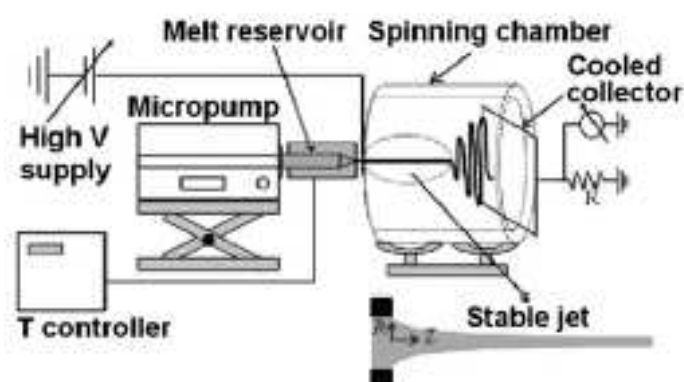


Figura 1.2 – Setup di melt-elettrospinning.

Con il melt-elettrospinning invece il materiale viene fuso e non sono presenti altri liquidi o solventi. Inoltre le temperature di fusione dei polimeri sono mediamente basse (rispetto ad altri materiali quali ceramici o metalli), e questo è un grosso vantaggio. I punti dolenti del processo comunque ci sono e principalmente riguardano:

- l'elevata viscosità del fuso polimerico rende difficile l'assottigliamento del diametro della fibre ai livelli raggiunti con l'elettrospinning da soluzione, spesso la misura nanometrica non è facilmente raggiungibile;
- l'apparato richiesto per questa tecnica è certamente più complesso di quello necessario per l'elettrospinning da soluzione, perché è necessario un sistema che fonda il polimero;
- alcuni polimeri possono essere soggetti a degradazione a causa delle alte temperature di processo.

Proprio per questi tre motivi le ricerche di laboratorio si sono sempre occupate più dell'elettrospinning da soluzione rispetto al melt, quindi in letteratura non sono molti gli articoli riguardanti tale argomento.

1.2 NANOFIBRE E MELT-ELETTROSPINNING

Il melt-elettrospinning permette la produzione di fibre con diametri molto sottili, nell'ordine dei pochi micrometri o, in alcune condizioni ideali, anche nanometriche. Rispetto all'elettrospinning da soluzione i diametri ottenuti sono mediamente più grandi ma le ricerche che si stanno portando avanti evidenziano la possibilità di arrivare a risultati via via sempre più notevoli.

Le nanofibre sono fibre solide sottili caratterizzate da diametri molto piccoli e vasta area superficiale per unità di massa. Queste fibre presentano un vasto campionario di proprietà come resistenza, peso, porosità, proprietà della superficie, etc.. che variano a seconda del polimero di partenza.

Le nanofibre sono definite tali se hanno il diametro nell'ordine dei 100 nanometri; quando i diametri delle fibre polimeriche vengono ridotti da micrometri a submicron o a nanometri, compaiono parecchie caratteristiche di notevole impatto, quali l'elevato rapporto area/volume (per una nanofibra questo rapporto può essere grande quanto 1000 volte quello di una microfibrilla), flessibilità nelle funzionalità superficiali e prestazioni meccaniche superiori (come rigidità e resistenza a trazione) rispetto alle altre forme del materiale.

Esse presentano quindi caratteristiche perfette per molteplici ambiti di applicazioni, tra cui:

- filtrazione: filtri ULPA ad alta efficienza, filtri del sistema HVAC, filtri per carburante di auto, filtri per bevande;
- fibre tessili: equipaggiamento sportivo, scarpe sportive, indumenti impermeabili;
- medicina: ricostruzione di vasi sanguigni, componenti per organi artificiali, materiale per implantologia, fasciature per ferite;
- protezione: materiali per assorbimento acustico, tute di protezione contro agenti chimici e biologici, applicazioni di sensori per il rilevamento di agenti chimici;
- energia: accumulatori agli ioni di litio, celle fotovoltaiche, celle a membrana.

In particolare l'alta area specifica superficiale e le piccole dimensioni dei pori presenti sulla superficie fanno delle nanofibre candidati interessanti per un ampio ventaglio di applicazioni.

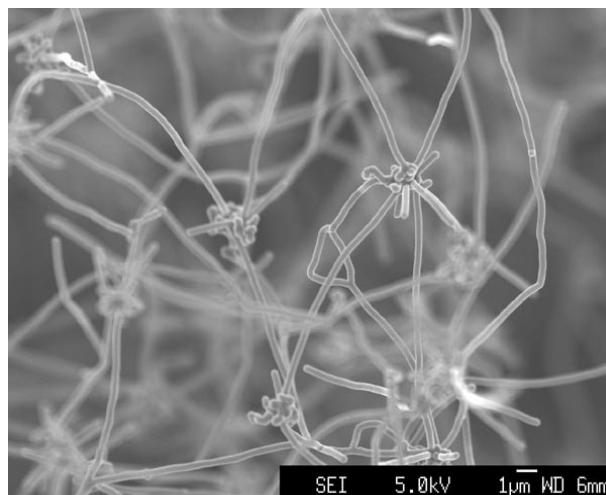


Figura 1.3 – Nanofibre di nylon osservate al SEM.

1.3 STORIA DEL MELT-ELETTROSPINNING

Lo studio² della produzione di fibre sub-micrometriche grazie all'applicazione di campi elettrici inizia più di 60 anni fa, con i brevetti di Formhals, tra il 1934 e il 1944, che sviluppa un sistema che crea filamenti di polimero utilizzando una forza elettrostatica. I filamenti del polimero venivano formati, dalla soluzione, fra due elettrodi che sopportavano le cariche elettriche di polarità opposta. Uno degli elettrodi veniva posizionato nella soluzione e l'altro su un collettore. Una volta espulsi da un ago tubolare di metallo, i getti di soluzione carica si volatilizzavano per trasformarsi in fibre che venivano raccolte sul collettore. La differenza di potenziale dipendeva dalle proprietà della soluzione da filare, quali il peso molecolare del polimero e la viscosità.

Successivamente molti ricercatori si specializzarono in questo ambito, tra cui Vonnegut e Neubauer, Drozin, Simons, Baumgarten.

Anche sulla base di questi importanti lavori, i primi a utilizzare la tecnica del melt-elettrospinning furono, nel 1981, gli studiosi Larrondo e Manley³⁻⁵. Riuscirono a filare del polipropilene (con MFI tra 0.5 e 2) ottenendo delle fibre con diametri più grandi di 50 micron. L'impossibilità di produrre fibre di diametro submicrometrico fu attribuita al notevole incremento di viscosità del fuso rispetto alla soluzione, da cui si partiva per l'elettrospinning classico. Usarono un campo elettrico che variava da 3 a 8 kV cm⁻¹ e una distanza di filatura di 1-3 cm. Osservarono che, aumentando l'intensità del campo elettrico, il diametro delle fibre ottenute diminuiva man mano.

Altri gruppi di ricerca^{6,7}, e l'Università del Massachusetts a Dartmouth hanno successivamente condotto ricerche sul melt-elettrospinning di polimeri, in particolare polietilene tereftalato e polietilene. Questi studi portarono all'evidenza che il range di diametri di fibre ottenibili con questa tecnica era enorme.

Attualmente non si ha ancora una piena conoscenza del processo di melt-elettrospinning e del suo potenziale nel rimpiazzare la tecnica dell'elettrospinning da soluzione. Gli studi recentemente effettuati e quelli in corso si occupano di riscontrare dei trend significativi, ad esempio la variazione del diametro rispetto al campo applicato, senza dimenticare che si è ancora alla ricerca di un processo davvero univoco e ottimale.

1.4 PROCESSO

Nel processo del melt-elettrospinning il fuso polimerico, mantenuto all'estremità di una siringa o di un ugello di un estrusore, è soggetto ad un campo elettrostatico che induce una carica sulla sua superficie. Le repulsioni delle cariche causano una forza opposta alla tensione superficiale e, man mano che l'intensità del campo elettrostatico viene aumentata, la superficie emisferica del fuso in punta si allunga fino ad assumere una forma conica, denominata cono di Taylor.

Non appena il campo elettrico raggiunge un valore critico al quale il valore della forza elettrica repulsiva supera in modulo quella della tensione superficiale, un getto di fuso carico viene espulso dalla punta del cono di Taylor; dato che il getto è carico, la sua traiettoria è controllata dal campo elettrostatico.



Figura 1.4 – Fotografia del cono di Taylor e del getto polimerico nel melt-elettrospinning.

Le fibre cariche uscite dagli ugelli aderiscono in modo casuale al collettore metallico, formando così un tappeto di materiale; mentre il fuso attraversa l'aria, il suo diametro diminuisce a causa dell'effetto dell'allungamento provocato dal campo.

La descrizione del processo appena effettuata suggerisce che i parametri che lo influenzano sono numerose: le proprietà del fuso (intimamente legate alle caratteristiche del polimero, in particolare viscosità, peso molecolare, conduttività elettrica), le temperature in gioco, il potenziale applicato, la distanza tra l'apertura dell'ugello e il collettore, la velocità di uscita del fuso (se si utilizza un estrusore). Variando uno o più di questi parametri, sarebbe in teoria possibile produrre fibre da qualsiasi polimero termoplastico, considerato che è sufficiente raggiungere la temperatura di fusione; in pratica però alcuni polimeri, a causa della loro elevata viscosità, o per altri motivi, non portano a fibre così sottili da giustificare il processo. Tali fibre avranno diametri incredibilmente piccoli e di conseguenza alti rapporti area superficiale/volume e lunghezza/diametro.

1.4.1 Aspetti fondamentali

Per compiere il processo del melt-elettrospinning sono necessari quattro strumenti: un apparato che scaldi il polimero fino al punto di fusione, un generatore di tensione, un tubo capillare o degli ugelli di un estrusore di piccolo diametro, un collettore metallico. A differenza dell'elettrospinning da soluzione, in questo caso è presente un riscaldatore che deve portare il materiale da pellets solidi allo stato fuso e spesso può risultare una complicanza notevole. Infatti le ricerche riguardanti la tecnica in esame non sono molte e, soprattutto, non compare in letteratura un modello univoco e predominante di melt-elettrospinning. E' utilizzabile una semplice siringa in cui si inserisce il materiale, portandolo poi a fusione con varie tecniche, ad esempio un laser. Si può far ricorso anche ad un estrusore, come nel nostro caso, apponendo in cima ad esso una testa che abbia degli ugelli con diametri molto piccoli: così facendo il fuso, spinto dalla vite (o dalle viti se si tratta di un estrusore bivate) arriva in testa ed esce verso il collettore metallico già in piccoli diametri, ulteriormente assottigliati dal campo applicato; questa tecnica presenta la possibilità di sviluppare un processo in continuo, cosa invece non attuabile con la siringa.

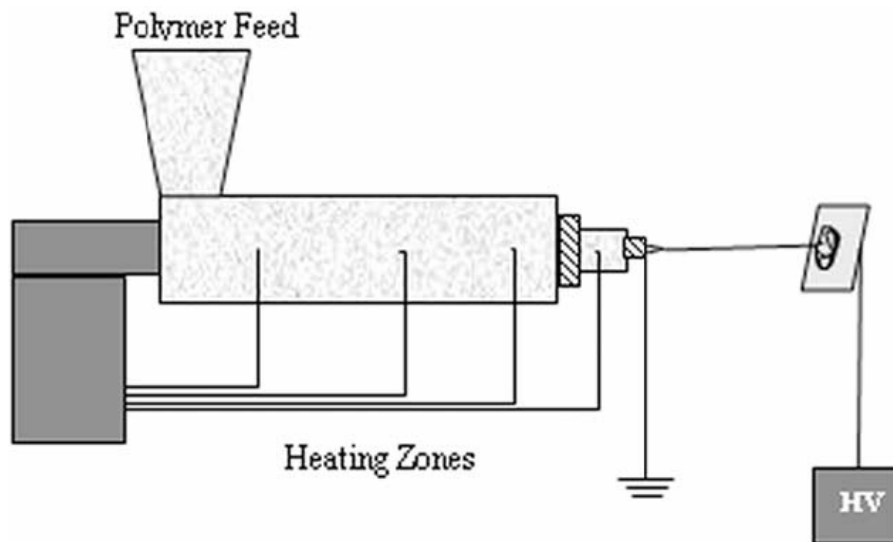


Figura 1.5 – Strumento per la produzione di fibre con il melt-elettrospinning: si notano la tramoggia, l'estrusore, la testa con l'ugello, il collettore metallico e il generatore di corrente.

1.4.2 Studio dei parametri

I parametri che possono influenzare la formazione di nanofibre con il processo del melt-elettrospinning sono molteplici, in particolare suddivisibili in:

- proprietà del materiale: viscosità (o MFI nel caso delle poliolefine), peso molecolare, conducibilità elettrica (legata alla permittività elettrica), elasticità;
- variabili relative all'apparecchiatura: potenziale applicabile (positivo o negativo e quantità di kV), distanza tra ugello (o siringa) e collettore metallico, posizionamento della struttura (collettore posto in verticale o in orizzontale rispetto al suolo);
- parametri di processo: temperatura del fuso, velocità di avanzamento della vite (nel caso di estrusore), presenza di aria compressa e riscaldata sparata sul getto di polimero.

Come si vede, le variabili per questo processo sono numerose: variando una di queste si possono riscontrare notevoli cambiamenti nel risultato finale, in particolare la grandezza del diametro delle fibre, che è ciò che interessa maggiormente.

La gestione di questi parametri può risultare molto complessa: alcuni polimeri possiedono una proprietà che faciliterebbe la filatura con il melt-elettrospinning (ad esempio un alto valore di conducibilità elettrica) ma magari un'altra caratteristica, altrettanto determinante, ne impedisce l'uso con questa tecnica (ad esempio un'elevata viscosità che rende complicata la filatura del fuso). E' evidente quindi la difficoltà di gestire tutte le variabili in gioco per ottenere delle fibre competitive in termini di diametro, e del perché il campo di ricerca sia fortemente orientato sia al processo in sé, sia alla scelta corretta di materiali filabili.

1.4.3 Diametro delle fibre

Uno degli aspetti di maggior rilievo per il melt-elettrospinning è il valore del diametro della fibra, che dipenderà principalmente da quanto il polimero risente il campo elettrico applicato, permettendo quindi al fuso di assottigliarsi adeguatamente. Da sottolineare il fatto che non è semplice ottenere delle fibre omogenee, ovvero con i diametri tutti uguali: la tendenza spesso, invece, è quella di riscontrare larghezze ben diverse, anche di qualche ordine di grandezza. Oltre alla grandezza del diametro, questo è l'obiettivo principale da ottenere con tale tecnica: infatti l'elevata viscosità può impedire una distribuzione omogenea del fuso nei vari ugelli, in particolare se si considera un estrusore (ma i problemi si presentano anche con la singola siringa).

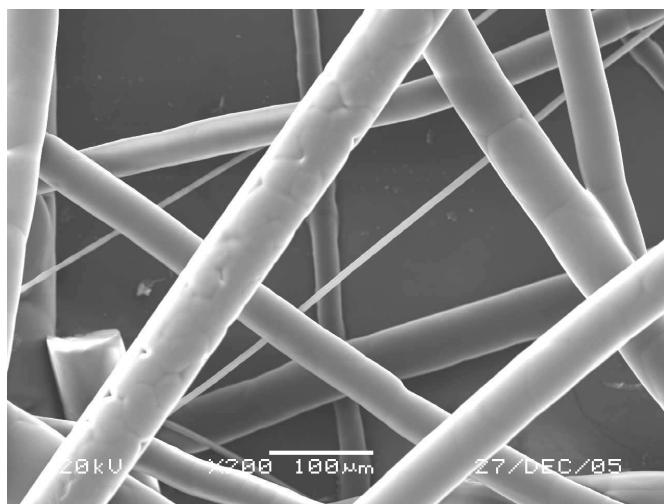


Figura 1.6 – Nanofibre di PP, evidentemente disomogenee, ottenute da melt-elettrospinning.

1.4.4 Viscosità del fuso polimerico

Uno dei parametri che influenza maggiormente i risultati ottenibili dal melt-elettrospinning è la viscosità del fuso polimerico: un'elevata viscosità diminuisce la processabilità del materiale, che difficilmente sarà filabile perché scorre troppo lentamente per poter sentire in modo ottimale il campo. Inoltre si possono creare dei notevoli problemi anche nella zona antecedente a quella interessata dal campo elettrico: nel caso dell'estrusore adattato ad impianto per melt-elettrospinning un alto valore della viscosità rende difficile l'uscita omogenea del polimero, minando alla base la possibilità di ottenere delle fibre competitive.

La viscosità dipende strettamente da alcuni parametri:

- composizione chimica del polimero;
- peso molecolare (un alto PM aumenta la viscosità);

- temperatura di processo: un aumento della temperatura comporta una diminuzione della viscosità, secondo la legge di Arrhenius⁸:

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{E_\eta}{RT}\right)$$

in cui η è la viscosità del materiale, η_0 è la costante pre-esponenziale, R è la costante dei gas, T è la temperatura: l'equazione evidenzia una dipendenza esponenziale tra viscosità e temperatura;

- velocità di scorrimento del polimero, che può essere variata modificando il numero di giri per minuto della vite dell'estrusore o la pressione applicata al pistoncino della siringa.

1.4.5 Potenziale applicato

Altro parametro che influenza notevolmente i risultati, in particolare il diametro della fibra, è la tensione elettrica applicata al sistema per mezzo del generatore di corrente. In generale si osserva che un alto campo applicato porta a diametri minori delle fibre, poiché il fuso è maggiormente attratto (perché riceve una forza elettrica maggiore) verso il collettore. Nella pratica però è stato anche notato che l'effetto migliorativo del campo arriva ad un certo punto⁹, oltre il quale non è più conveniente aumentare il voltaggio: le fibre non diventano più sottili ma anzi potrebbero aumentare i problemi legati alle scariche dovute alla ionizzazione dell'aria.

1.4.6 Distanza tra ugello e collettore

Un fattore di cui tenere conto è la distanza tra l'uscita del getto fuso di polimero (dall'ugello dell'estrusore o dalla siringa) e il collettore metallico su cui si vanno a depositare le fibre. E' un parametro di secondaria importanza rispetto a quelli già citati, ma va comunque considerato. Di solito è necessaria una minima distanza per garantire la stabilità del sistema, altrimenti potrebbero crearsi picchi di campo che impedirebbero di controllare adeguatamente il processo; d'altra parte l'uscita del fuso non deve distare eccessivamente dal piatto metallico, altrimenti le forze elettriche si riducono in modo notevole e i risultati non saranno quelli attesi, a causa della disuniformità del campo applicato con il generatore.

Per mezzo di opportune simulazioni del valore del campo nelle varie zone, è possibile stimare la migliore distanza a cui porre l'uscita del getto e il collettore metallico, così come la differenza di potenziale massima da poter applicare col generatore.

1.4.7 Uniformità dei diametri delle fibre

Un'ulteriore sfida riguardante il melt-elettrospinning è il raggiungimento di una buona omogeneità dei diametri delle fibre. Tale scopo è di primaria importanza perché avere fibre di diametro nanometrico vicino a filamenti caratterizzati da diametri di un ordine di grandezza più grandi, non è ottimale. Il fatto che si parli di fuso polimerico e non di soluzione (come nell'elettrospinning) complica le cose, soprattutto se il lavoro di ricerca viene effettuato con un estrusore: la viscosità del materiale può variare (anche se di poco) e le fibre ottenute avranno diametri diversi.

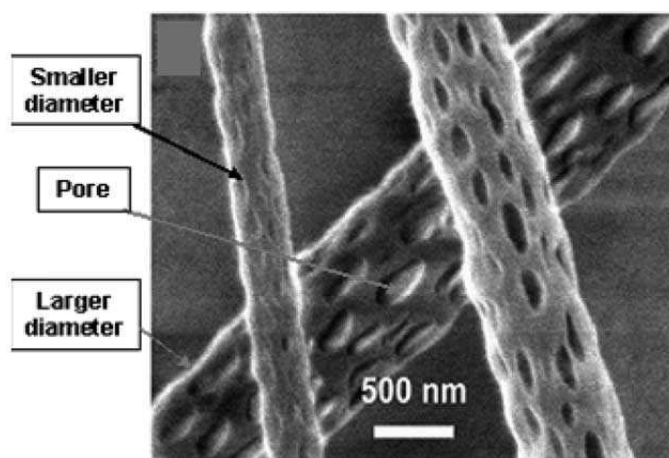


Figura 1.7 – Nanofibre di PLLA: diametri differenti e presenza di pori.

Oltre alla diversità di diametro, altro problema riguarda la presenza di difetti, come grumi, improvvisi ingrossamenti o assottigliamenti dei filamenti, fibre molto più corte di altre. L'aggiunta di additivi, quali la grafite o i nanotubi possono a volte accentuare questo fatto, rendendo problematica la filatura, mentre in altre occasioni rendono la fibra più coerente. I plastificanti, miscelati con la matrice polimerica, tendono invece a dare effetti positivi sulla regolarità della fibra, perché fanno diminuire la viscosità: il problema è che non si possono usare i plastificanti con molti tipi di polimeri. Ambiguo è l'effetto della temperatura: ad alti valori di questa la fluidità del fuso è maggiore, anche se oltre un certo limite il polimero potrebbe essere talmente liquido da non uscire uniformemente, ma invece gocciolare, dal foro utilizzato.

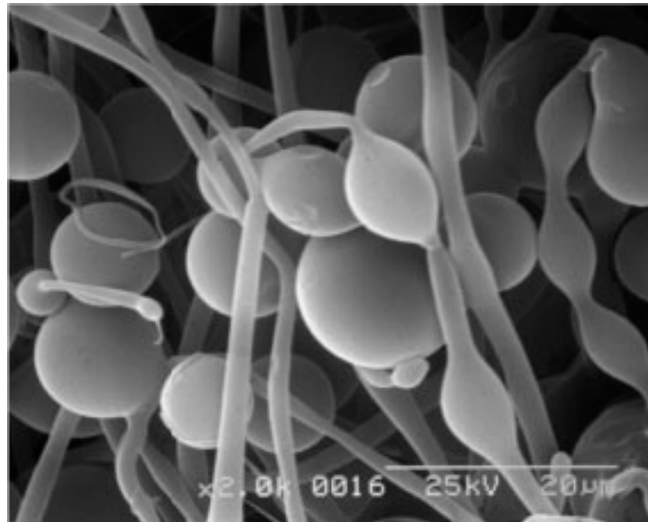


Figura 1.8 – Fibre di PP ottenute con melt-elettrospinning: è evidente la presenza di grumi ed irregolarità.

1.4.8 Allineamento delle fibre

Poiché la maggior parte delle nanofibre ottenute finora appare in forma disordinata, esse possono essere usati solamente per un numero relativamente limitato di applicazioni, quali la filtrazione, l'ingegneria tessutale, gli utilizzi come pellicola ricoprente degli impianti e le fasciature.

Dall'osservazione delle fibre tradizionali e dall'industria tessile, si può dedurre che, nel momento in cui vengano ottenute nanofibre allineate, le loro applicazioni possono essere sviluppate illimitatamente. Tuttavia, per quanto riguarda le fibre ottenute mediante melt-elettrospinning, tale obiettivo è difficilmente realizzabile, poiché la traiettoria del getto del fuso polimerico percorre un percorso tridimensionale complesso.

E' uno degli obiettivi principali degli studiosi dediti a questa tecnica il tentativo di sviluppare dei sistemi di melt-elettrospinning che permettano la disposizione ordinata, o comunque adatta già di per sé ad una specifica applicazione.

1.4.9 Apparati di melt-elettrospinning di letteratura

Il melt-elettrospinning deve ancora trovare un univoco metodo di processo, proprio perché gli studi su di esso sono stati, finora, poco numerosi. I ricercatori dediti all'analisi di questa tecnica quindi sviluppano, di volta in volta, differenti strutture di melt-elettrospinning al fine di ottenere le migliori fibre possibili. Le variazioni di sistema possono riguardare soprattutto il modo in cui si fa arrivare il polimero fuso all'ugello, tramite siringa o estrusore, e il metodo di riscaldamento.

Molto utilizzata è la tecnica che utilizza una siringa all'interno del quale viene inserito il polimero, spinto da un pistoncino, come nel seguente esempio, riferito al lavoro di Lee e Obendorf¹⁰:

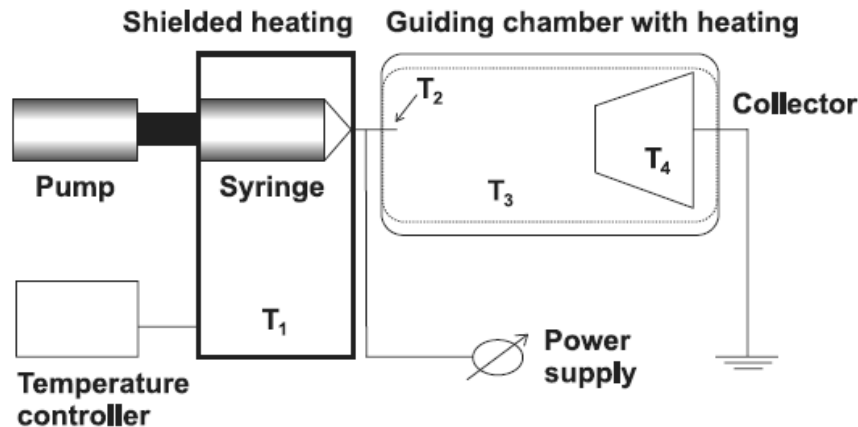


Figura 1.9 – Struttura di melt-elettrospinning con siringa, pompa e camera di riscaldamento.

Il sistema è costituito principalmente da una pompa, una siringa e una camera guida a temperatura controllata e dal collettore metallico messo a terra. E' un modello più volte utilizzato per il melt-elettrospinning. Permette di controllare la temperatura in quattro zone, ovvero nella siringa (T_1), nel capillare dove fuoriesce il polimero (T_2), nella camera guida riscaldante (T_3) e sul collettore metallico (T_4).

Molto simile è la struttura di melt-elettrospinning sviluppata da Zhmayev et al. (2010)¹¹:

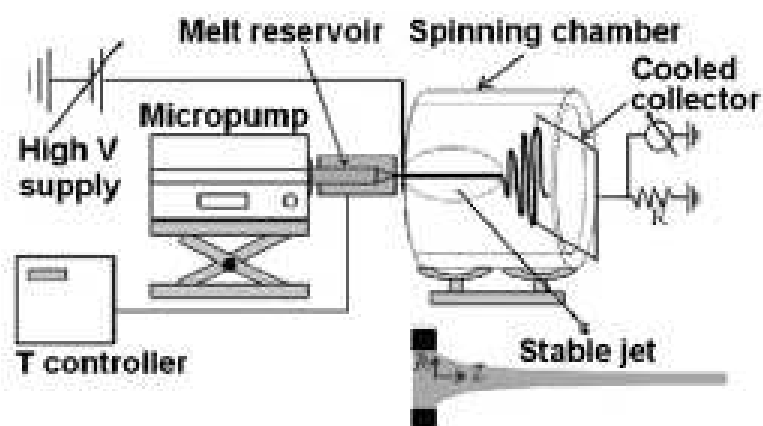


Figura 1.10 – Struttura di melt-elettrospinning con siringa e camera a temperatura controllata.

Anche in questo caso sono presenti la pompa, la siringa, la camera a temperatura controllata e il collettore.

Nel lavoro di ricerca di Deng *et al.*¹², invece, è il cilindro con il polimero all'interno ad essere messo a terra, cosicché il materiale può essere fuso mediante un anello riscaldante situato attorno al cilindro stesso. E' possibile dunque inserire il sensore termico nel cilindro senza incorrere in fastidiose interferenze elettriche causate dall'elevato campo applicato.

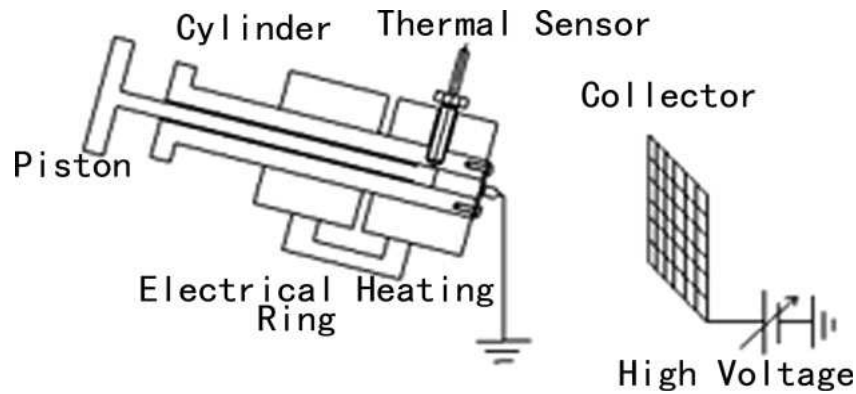


Figura 1.11 – Struttura di melt-elettrospinning nel quale il cilindro è posto a terra.

Una modifica nel sistema di riscaldamento può essere apportata per mezzo di un laser puntato sul capillare dal quale esce il polimero, come nello studio che vediamo qui riassunto¹³:

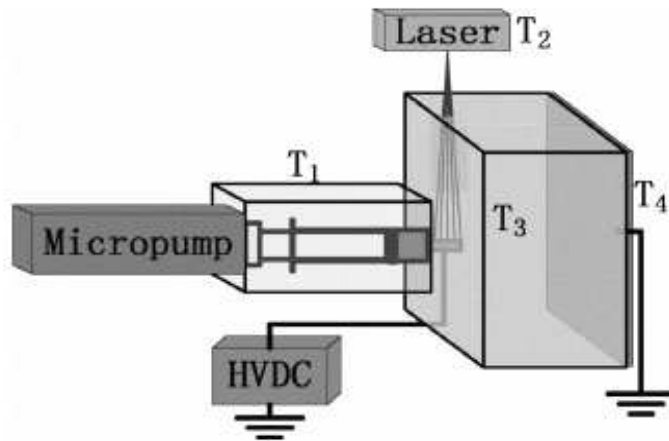


Figura 1.12 – Struttura di melt-elettrospinning con riscaldamento a laser.

Vengono monitorate quattro zone con le rispettive temperature: la siringa, il capillare, il laser e il collettore.

Altro esempio di struttura che sfrutta il laser è il seguente¹⁴:

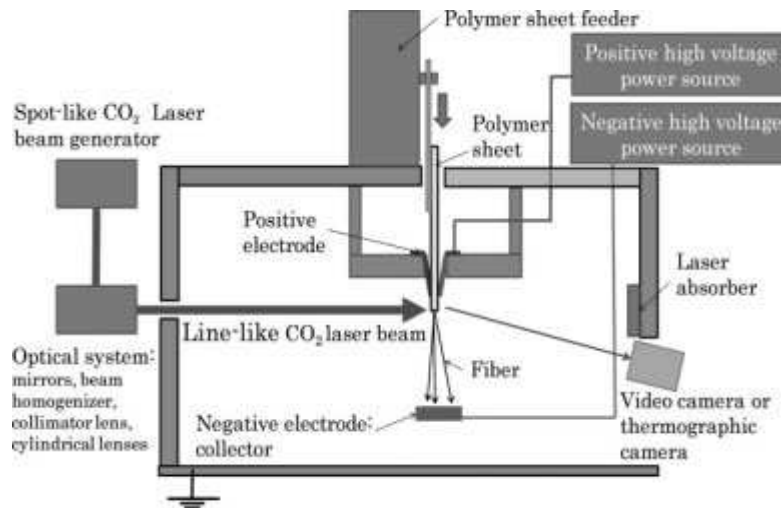


Figura 1.13 – Melt-elettrospinning con laser prodotto con CO_2 .

La parte principale del sistema è il laser CO_2 puntato sul fuso, uscente dal capillare, per mezzo di una serie di tre specchi ottici a lenti cilindriche che omogeneizzano e collimano il fascio.

Anche il sistema successivo utilizza un laser CO_2 ¹⁵:

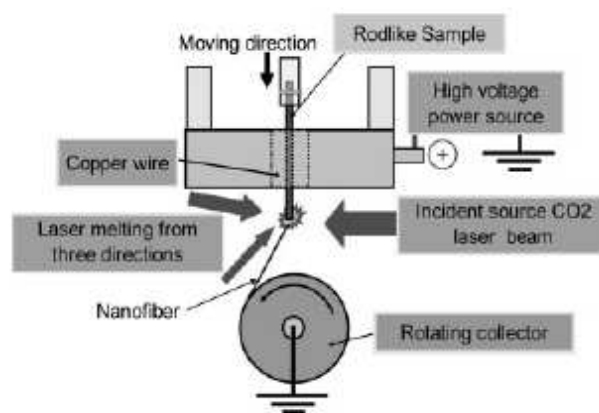


Figura 1.14 – Melt-elettrospinning dotato di laser CO_2 e collettore rotante.

Il laser CO_2 è puntato, da tre direzioni diverse, sulla punta del campione, costituito da una piccola bacchetta di polimero: quest'ultimo fonde e viene attirato dal campo elettrico. Successivamente le fibre sono raccolte su un collettore metallico rotante.

Nell'esempio seguente¹⁶ il melt-elettrospinning viene utilizzato, per mezzo di una siringa, per creare un blend di PEO/PCL e PCL su dei fibroblasti in vitro:

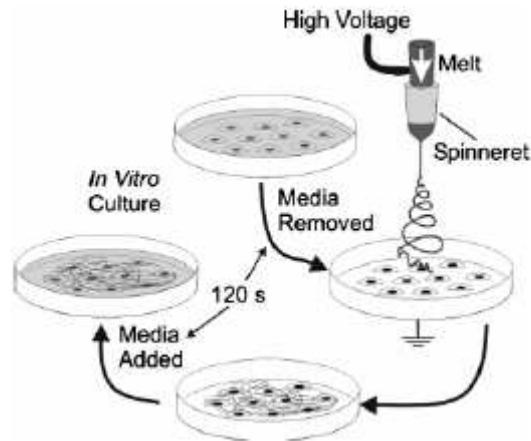


Figura 1.15 – Melt-elettrospinning in vitro.

La tecnica risulta vantaggiosa perché non ci sono solventi da aspirare e togliere e la pulizia dell'operazione è maggiore rispetto ad un classico elettrospinning.

Importante il lavoro di Lyons¹⁷ sul melt-elettrospinning:

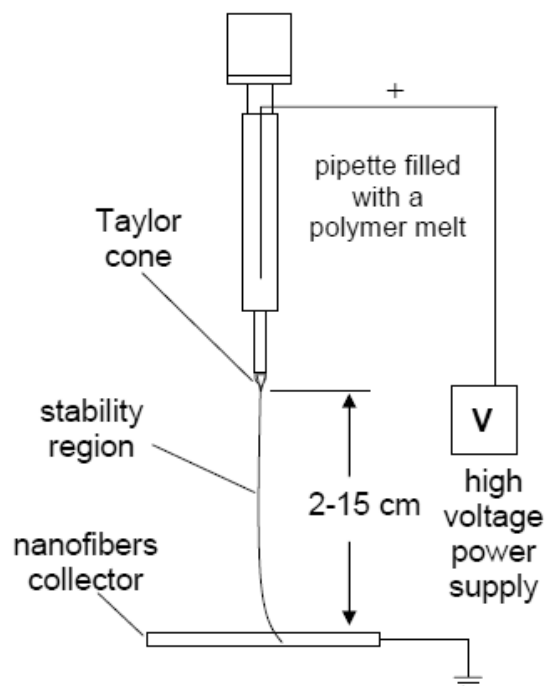


Figura 1.16 – Sistema di melt-elettrospinning in cui viene indicato il cono di Taylor e la regione di stabilità del getto.

Questa è la classica struttura di melt-elettrospinning, ma con il collettore parallelo al terreno e la siringa posta perpendicolarmente ad esso.

Successivamente Lyons apporta una modifica, unendo al sistema un collettore rotante dotato di motorino elettrico grazie al quale il nastro gira:

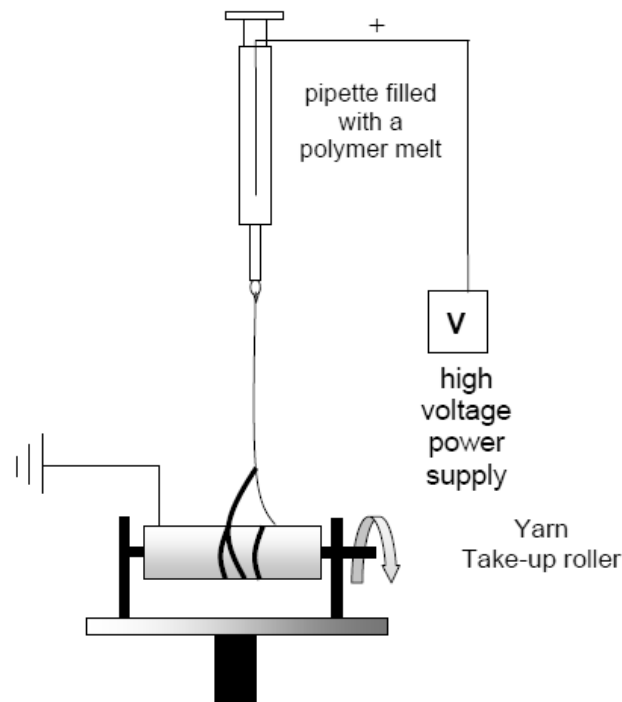


Figura 1.17 – Melt-elettrospinning con collettore rotante.

Le fibre vengono disposte trasversalmente al nastro e sono già orientate per l'applicazione desiderata.

Una struttura sensibilmente diversa da quelle già viste è rappresentata così¹⁸:

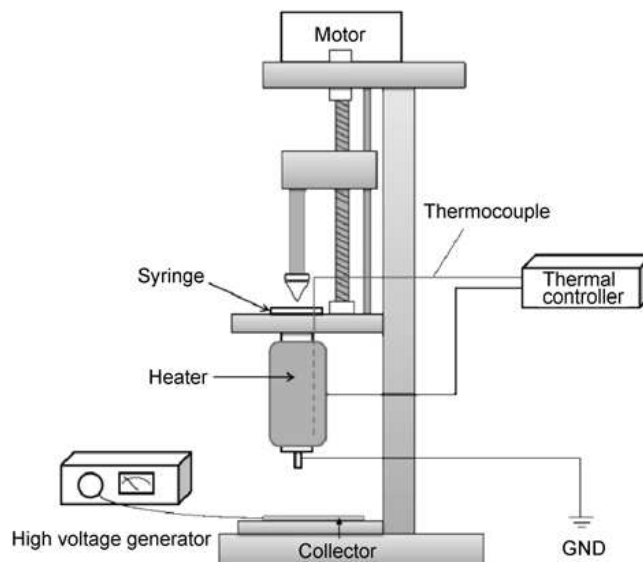


Figura 1.18 – Struttura di melt-elettrospinning con riscaldamento posto sotto il collettore.

La siringa, grazie ad un motore, scende in un contenitore, dotato di termocoppia, che funge da heater, portando a fusione i pellets; il capillare è posto a terra mentre viene caricato il collettore metallico.

In uno studio¹⁹ viene fatta la distinzione tra polimeri con alto punto di fusione e polimeri con basso punto di fusione:

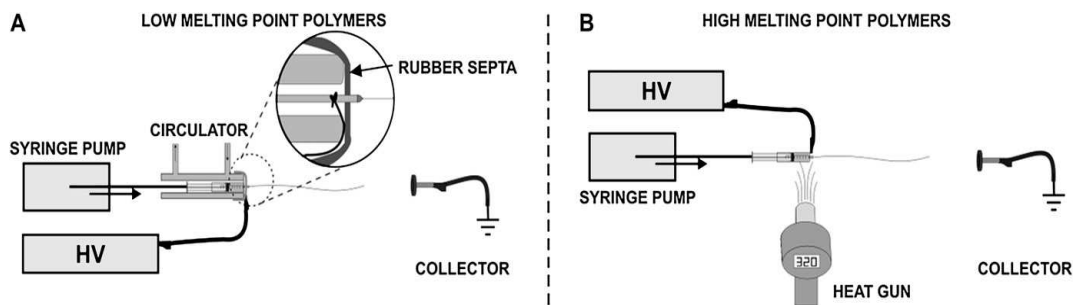


Figura 1.19 – Struttura di melt-elettrospinning differente per polimeri ad alto e basso punto di fusione.

Le differenze sono evidenti nel sistema di riscaldamento: nel primo caso (polimero a basso punto di fusione) esso è molto più preciso, infatti la siringa viene inserita in un circolatore in cui la temperatura si stabilizza; nel secondo caso viene utilizzata una pistola che spara aria calda sul campione fino al punto di fonderlo.

Nella seguente immagine²⁰ si può notare un modello di melt-elettrospinning dotato di riscaldamento con resistenza a bobina, avvolta attorno alla siringa:

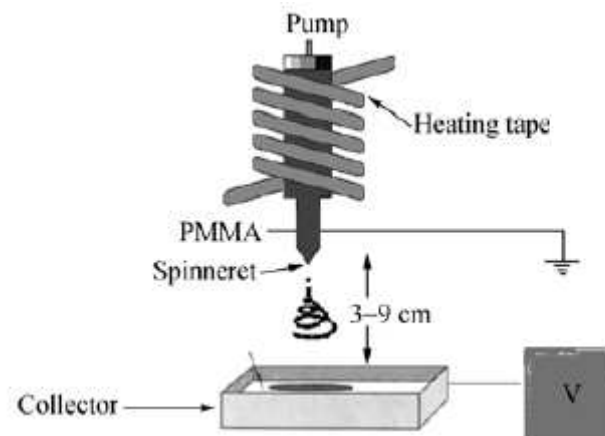


Figura 1.20 – Melt-elettrospinning con resistenza a bobina.

Altra struttura, sempre tratta da questo lavoro di ricerca, è la seguente:

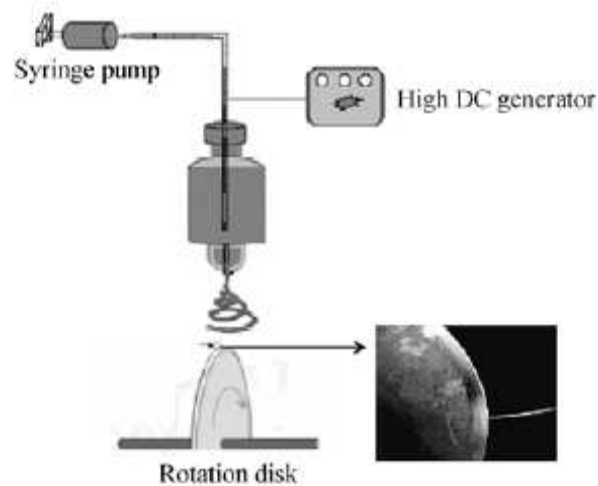


Figura 1.21 – Melt-elettrospinning con collettore costituito da un disco rotante.

In questo caso il materiale nella siringa viene riscaldato in un cilindro a temperatura controllata, e il collettore metallico è costituito da un disco rotante che accoglie le fibre radialmente.

1.5 APPLICAZIONI

Negli ultimi anni¹ le nanofibre sono state oggetto di studio per i loro possibili utilizzi in svariati campi. La maggior parte dei brevetti concerne applicazioni nel settore della filtrazione e in quello delle protesi mediche. Altri impieghi comprendono l'ingegneria tissutale, i materiali compositi resistenti alla delaminazione e gli apparecchi a cristalli liquidi.

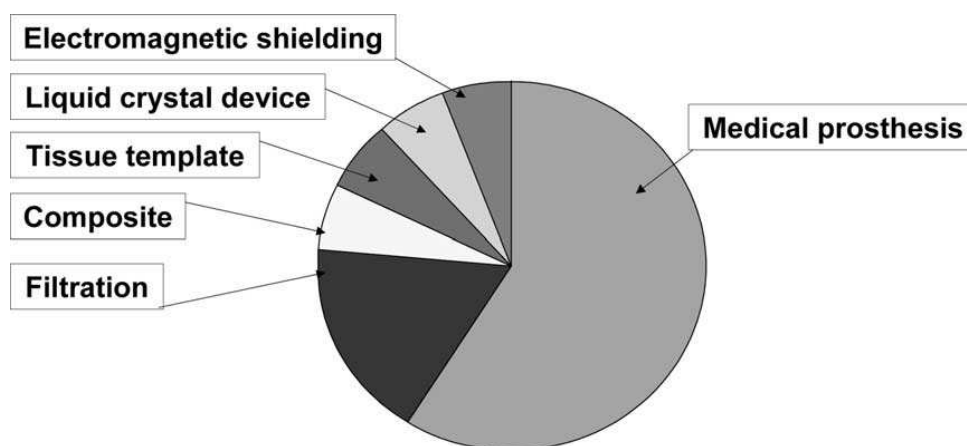


Figura 1.22 – Campi di applicazione delle nanofibre.

Qui di seguito (figura 1.23) vengono schematizzate le tipologie di utilizzo per le nanofibre. Va sottolineato che la maggior parte di queste applicazioni non è ancora stata industrializzata ma è ferma alla ricerca e sviluppo di laboratorio. Ciononostante il loro enorme potenziale promette di suscitare attenzioni e investimenti da parte delle Università, dei governi e delle aziende di tutto il mondo.

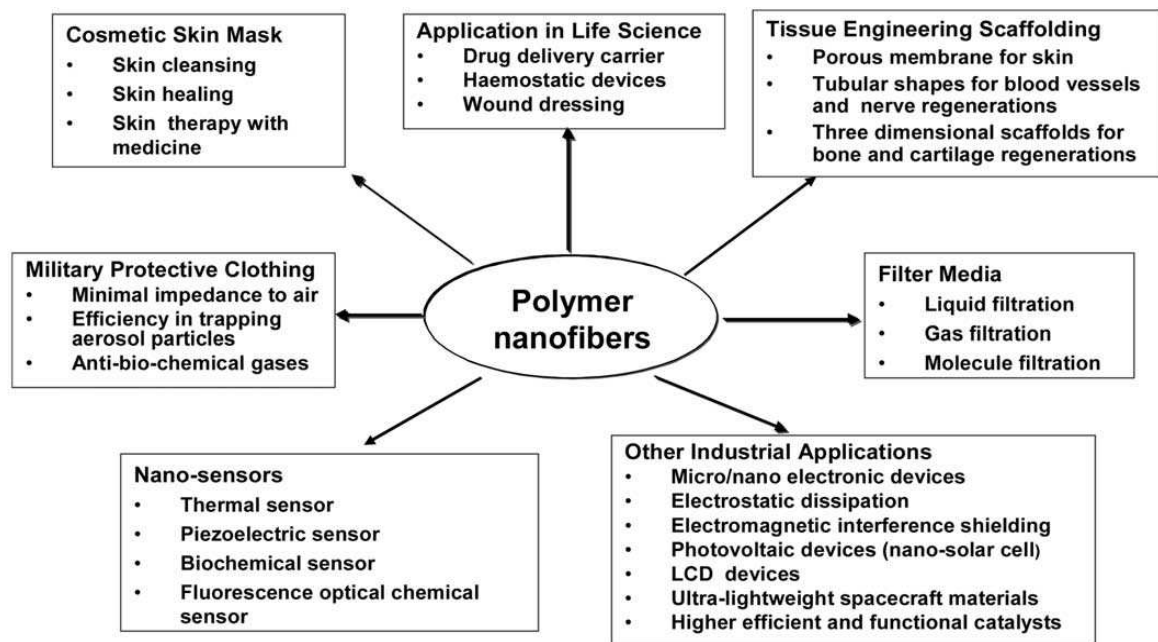


Figura 1.23 – Potenziali applicazioni di nanofibre ottenute con melt-elettrospinning.

1.5.1 Filtri

La filtrazione è necessaria in molti processi ingegneristici. E' stato stimato che il mercato della filtrazione raggiungerà i 700 bilioni di dollari entro l'anno 2020.

I materiali fibrosi utilizzati presentano un'alta efficienza filtrante e bassa resistenza nei confronti dell'aria.

L'efficienza filtrante, strettamente associata allo spessore delle fibre, è una delle maggiori preoccupazioni riguardo al rendimento, come si può notare dalla figura 1.24.

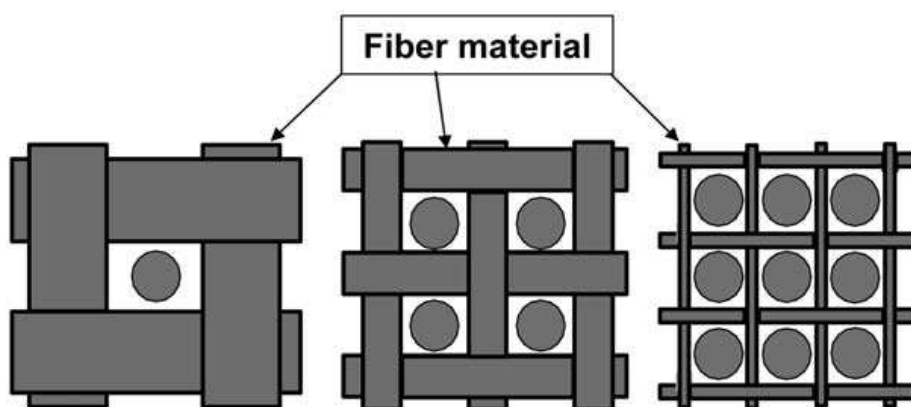


Figura 1.24 – L'efficienza di un filtro aumenta con la diminuzione del diametro delle fibre.

A livello industriale vengono studiati mezzi filtranti coalescenti per la produzione di aria compressa pulita: questi mezzi devono riuscire a catturare goccioline d'olio fino alla dimensione di 3 micron.

Considerato che i canali e gli elementi strutturali di un filtro devono avere dimensioni adeguate rispetto a quella delle particelle o delle gocce da trattenere, un modo diretto per sviluppare mezzi filtranti ad alta efficienza e rendimento è quello di utilizzare fibre nanometriche nella struttura del filtro stesso. La produzione di materiali filtranti contenenti nanofibre è uno dei più immediati business riguardanti il melt-elettrospinning.

Le nanofibre polimeriche possono essere anche caricate elettrostaticamente per modificare l'intensità dell'attrazione tra le particelle, senza però aumentare il salto di pressione, al fine di ottimizzare l'efficienza di filtrazione. A questo proposito, il processo di melt-elettrospinning può integrare la carica dei polimeri e la filatura in nanofibre in un unico stadio.

Per raggiungere obiettivi più tradizionali nel campo della filtrazione, le membrane nanofibrose ottenute a partire da polimeri specifici o rivestite con agenti selettivi, possono essere utilizzate anche come filtri molecolari.

1.5.2 Applicazioni biomedicali

Dal punto di vista biologico, quasi tutti i tessuti e gli organi umani presentano forme o strutture nanofibrose, come ad esempio le ossa, la dentina, il collagene, la cartilagine e l'epidermide.

Queste sostanze sono tutte caratterizzate da conformazioni fibrose di dimensione nanometriche molto ben organizzate dal punto di vista gerarchico. Per questo motivo, gli attuali studi riguardanti le nanofibre polimeriche ottenute mediante melt-elettrospinning hanno focalizzato il campo della bioingegneria come una delle loro maggiori applicazioni e il loro potenziale promette bene in molte aree della biomedica di seguito illustrate.

1.5.2.1 Protesi mediche

Le nanofibre polimeriche ottenute con il melt-elettrospinning trovano applicazione in molte protesi per tessuti molli, come vasi sanguigni, cuore, seno, etc.. Inoltre le nanofibre biocompatibili possono essere depositate come film sottile su apparecchiature proteiche rigide destinate ad essere impiantate nel corpo umano. Questa pellicola di rivestimento a struttura fibrosa funge da interfaccia tra la protesi ed il tessuto ospitante ed ha il compito di minimizzare efficientemente i disturbi dovuti al rigetto all'interfaccia tra il tessuto e la protesi stessa, e quindi di evitare il fallimento dell'intervento dopo l'innesto.

1.5.2.2 Ingegneria tissutale

Una delle maggiori sfide nel campo dell'ingegneria tissutale e dei biomateriali a proposito del trattamento dei tessuti od organi mal funzionanti nel corpo umano è la realizzazione di matrici sintetiche che possano mimare la struttura e le funzioni biologiche della matrice extracellulare naturale (ECM).

Le cellule umane possono aderire e svilupparsi bene attorno a delle fibre aventi diametro inferiore a quello delle cellule.

A questo proposito, le matrici fibrose in scala nanometrica possono offrire un ottimo supporto per le cellule che vi verranno seminate e fatte crescere. Una rigenerazione riuscita di tessuti ed organi biologici è la causa dello sviluppo di strutture fibrose con architetture favorevoli alla deposizione delle cellule e alla loro proliferazione.

Un aspetto di particolare interesse nell'ingegneria tissutale consiste nella creazione di supporti tridimensionali riproducibili e biocompatibili per la crescita cellulare che diano come risultato biomatrici composte per diverse tipologie di sostituzione e ricostruzione di tessuti.

Recentemente si è cominciato a prestare molta attenzione all'utilizzo di questi supporti con biopolimeri sintetici e/o nanofibre polimeriche biodegradabili. E' evidente che la conversione di biopolimeri in fibre e reti che mimino le strutture naturali accresca l'utilità di questi materiali, dato che le fibre con diametri più spessi non riescono a riprodurre le caratteristiche morfologiche presenti nei tessuti originari.

1.5.2.3 Copertura di ferite

Le nanofibre polimeriche possono essere utilizzate per la cura e il trattamento di ferite, escoriazioni o bruciature della pelle umana: presentano infatti incredibili capacità emostatiche.

Mediante l'aiuto di un campo elettrico, fibre sottili di polimeri biodegradabili possono essere spruzzate o depositate direttamente sulla zona di pelle interessata in modo da formare un rivestimento fibroso compatto che favorisce la rigenerazione della ferita, senza la formazione di cicatrici.

Le membrane nanofibrose per il rivestimento delle ferite, generalmente, contengono pori con dimensioni da 500 nm a 1 mm, quindi abbastanza piccoli per proteggere la ferita da una penetrazione batterica.

Una grande area superficiale (5-100 metri quadrati per grammo) risulta estremamente efficiente per quanto riguarda un assorbimento fluido ed uno sviluppo dell'epidermide.

1.5.2.4 Rilascio di sostanze a composizione farmaceutica

Il rilascio di sostanze e medicine a pazienti nel modo più accettabile fisiologicamente è sempre stato un problema importante nell'ambito della medicina. In generale la sostanza in questione viene assorbita meglio dai pazienti quanto più le dimensioni del farmaco e del suo rivestimento per l'incapsulamento sono piccole.

La liberazione di sostanze con nanofibre polimeriche si basa sul principio secondo il quale la velocità di scioglimento di una particolare medicina cresce all'aumentare dell'area superficiale sia della sostanza stessa che del corriere corrispondente.

Ci sono varie possibilità di applicare il melt-elettrospinning a questo ambito, in particolare sono questi i modelli che uniscono sostanza da rilasciare e materiale per il trasporto:

1. la sostanza, in forma particolare, aderisce alla superficie del materiale che la trasporta, il quale ha un aspetto nano fibroso;
2. sia la sostanza che il materiale trasportante sono composti da nanofibre, per cui il prodotto finale sarà costituito da due diversi tipi di nanofibre intrecciate tra loro;
3. la miscela costituita dalla sostanza e dal materiale di trasporto forma un unico tipo di fibra contenente entrambi i componenti;
4. il materiale trasportatore viene filato in forma tubolare e nel suo interno vengono incapsulate le particelle della sostanza da liberare.

Le soluzioni 3. e 4. sono le più studiate, tuttavia, lo studio dei modelli e dei rendimenti di rilascio di medicinali in forma nanofibrosa è ancora agli inizi.

1.5.2.5 Cosmetici

L'attenzione che viene attualmente dedicata alla cura della pelle mediante maschere, creme, lozioni ed olii include polveri o spray liquidi che possono essere più adatti, rispetto ai materiali fibrosi, a migrare verso aree sensibili del corpo, come naso ed occhi.

Si stanno studiando nanofibre polimeriche da inserire in maschere per la cura cosmetica della pelle per il trattamento di guarigione da ferite, pulizia o altre proprietà medico-terapeutiche in eventuale presenza di additivi.

Questa maschera nano fibrosa, avente interstizi molto piccoli e grande area superficiale, può facilitarne l'utilizzo ed aumentarne la velocità di trasferimento delle sostanze additive nella pelle, ottimizzandone il potenziale curante. La maschera così ottenuta può essere applicata, senza provocare dolore, direttamente sull'epidermide in modo da favorirne la cura e il trattamento.

1.5.2.6 Tessuti protettivi

In campo militare, gli abiti protettivi devono aiutare a massimizzare le possibilità di sopravvivenza, la sostenibilità e combattere i disagi individuali dei soldati in situazioni meteorologiche, balistiche e NBC (nucleari, biologiche e chimiche) estreme.

In tempi di pace molte risorse vengono dedicate allo studio e alla produzione di apparati respiratori e indumenti protettivi aventi particolari funzioni contro l'inalazione e l'assorbimento cutaneo di agenti chimici nocivi come sarin, soman, tabun e gas nervini; questi apparati ed indumenti sono destinati al corpo militare durante i conflitti e alle popolazioni civili in caso di attacchi terroristici.

Gli attuali tessuti protettivi, che presentano sostanze assorbite su carboni attivi, hanno le loro limitazioni in termini di permeabilità all'acqua e sovraccarico dato dall'articolo stesso. Per questi motivi, un prodotto leggero in peso, traspirante, permeabile sia all'aria che al vapore acqueo, immune a qualunque solvente, altamente reattivo nei confronti dei gas nervini ed altri agenti chimici letali sarebbe l'ideale.

Grazie alla loro grande area superficiale, i prodotti formati da nanofibre riescono a neutralizzare gli agenti chimici senza impedire la permeabilità del tessuto verso l'aria ed il vapore acqueo.

Studi preliminari hanno indicato che, paragonate ai tessuti convenzionali, le nanofibre presentano impedenza minima nei confronti della diffusione del vapore ed efficienza estrema nella cattura di particelle aerosol, promettendo così ottime prestazioni come indumenti protettivi.

1.5.3 Applicazioni ottiche ed elettriche

Un'altra importante applicazione correlata a questa tecnica è l'utilizzo di nanofibre come conduttori nella fabbricazione di componenti elettronici o macchinari vari.

Dato che la velocità delle reazioni elettrochimiche è proporzionale all'area superficiale dell'elettrodo, le membrane conduttrici nanofibrose sono abbastanza adatte ad essere utilizzate come elettrodo poroso al fine di aumentare il rendimento delle batterie.

Le membrane conduttive (in termini elettrici, ionici e fotoelettrici) presentano anche potenziali applicazioni per quanto concerne la dissipazione elettrostatica, la protezione dalla corrosione, l'utilizzo come scudo per le interferenze elettromagnetiche, in strumenti fotovoltaici, etc...

Si possono ottenere nanofibre anche per lo sviluppo di un apparecchio a cristalli liquidi presente in un otturatore ottico commutabile, sotto l'influenza di un campo elettrico, da uno stato nel quale è sostanzialmente trasparente alla luce incidente, ad uno stato nel quale è praticamente opaco. La parte principale di questo apparecchio consiste in uno strato di nanofibre permeate da un materiale a cristalli liquidi spesso solo alcune decine di micron.

Il supporto viene posizionato tra due elettrodi, in modo tale che un campo elettrico possa essere applicato attraverso il supporto stesso per variare la trasmissività del composito cristalli liquidi/nanofibre.

Le dimensioni delle fibre utilizzate determinano le differenze della sensibilità dell'indice di rifrazione tra i cristalli liquidi e le nanofibre stesse, e di conseguenza governano la trasmissività dell'apparecchio.

Ovviamente, in questo tipo di strumentazione sono necessarie nanofibre polimeriche.

Capitolo 2

MATERIALI UTILIZZATI

2.1 AFFINITY LDPE

2.1.1 Formula chimica e produzione del PE

Il polietilene è il più semplice dei polimeri sintetici ed il più comune tra le materie plastiche. Viene indicato con la sigla PE, la sua formula chimica è $(-C_2H_4-)_n$ dove n può essere un numero estremamente elevato (anche alcuni milioni).

Il PE è sintetizzato a partire dall'etene, caratterizzato dal doppio legame tra gli atomi di carbonio che la rende particolarmente stabile. Proprio per questo la polimerizzazione necessita di condizioni di reazione particolari, e per la produzione industriale le possibilità sono:

- polimerizzazione radicalica (o procedimento ad alta pressione), per produrre PE a bassa o media densità;
- polimerizzazione per coordinazione (o procedimento a bassa pressione), per produrre PE ad alta densità;
- polimerizzazione con catalizzatori metallocenici.

A determinare le caratteristiche dei diversi tipi di polietilene sono la lunghezza delle catene e il numero di ramificazioni presenti nella struttura; la formula bruta, comunque, rimane sempre la stessa:

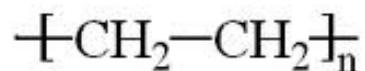


Figura 2.1 – Formula chimica del PE.

2.1.2 Proprietà

E' una resina termoplastica, si presenta come un solido trasparente (forma amorfa) o bianco (forma cristallina) con ottime proprietà isolanti e di stabilità chimica, è un materiale molto versatile ed una delle materie plastiche più economiche.

Le caratteristiche del PE differiscono notevolmente in base alla distribuzione dei pesi molecolari e al grado di ramificazione:

- polietilene ad alta densità (HDPE): è un polietilene poco ramificato, ha quindi forze intermolecolari elevate e maggiore rigidità rispetto al polietilene a bassa densità; viene generalmente sintetizzato attraverso polimerizzazione per coordinazione con un sistema catalitico di tipo Ziegler-Natta;
- polietilene a bassa densità (LDPE): molto più ramificato dell'HDPE, è quindi più duttile e meno rigido, viene generalmente sintetizzato attraverso polimerizzazione radicalica;
- polietilene lineare a bassa densità (LLDPE): è sostanzialmente polietilene lineare, viene normalmente ottenuto per polimerizzazione di una miscela di etene e α -olefine (butene, esene, ottene) con catalisi di tipo Ziegler-Natta;
- polietilene ad altissimo peso molecolare (UHMWPE): è un polietilene con peso molecolare medio compreso tra 3×10^6 e 6×10^6 u (unità di massa atomica). Ne risulta un materiale con catene ben impaccate nella struttura cristallina e molto resistente. Questo tipo di PE viene sintetizzato attraverso la polimerizzazione per coordinazione con metallo ceni. Le particolari proprietà meccaniche lo rendono adatto, a differenza degli altri tipi più comuni di PE, ad impieghi particolari, come protesi e giubbotti antiproiettile.

2.1.3 Applicazioni

Come per le proprietà, le applicazioni variano con i diversi tipi di PE:

- HDPE: bottiglie e flaconi (per alimenti, detergenti e cosmetici), casse industriali, giocattoli, taniche, serbatoi, imballaggi industriali, fogli;
- LDPE: sacchi e sacchetti, film per imballo industriale, film alimentari, film per serre, laminati, giocattoli, rivestimenti, contenitori flessibili, compounds per usi civili e per l'industria automobilistica;
- LLDPE: sacchi, film per imballo industriale, film alimentari, film agricoli per la protezione dei terreni, laminati, contenitori flessibili, tubi per irrigazione;

- UHMWPE: come fibra ha numerosi utilizzi, tra cui rinforzanti per diversi oggetti, come maglie a prova di proiettile, canne da pesca, vele ad alto rendimento; come materiale massivo può essere utilizzato, ad esempio, per ricoprimenti di pattini, parti di ruota delle biciclette.

2.1.4 Affinity

Per le prove in laboratorio è stato utilizzato un polietilene a bassa densità molto fluido, l'affinity GA 1950 POP, fornito dalla Dow, azienda leader nella produzione di plastiche.

Vengono riportate le specifiche del materiale:

Proprietà	Valore
densità (g/cc)	0.874
viscosità (cps)	17000
MFI (g/10 min)	500
punto di fusione (DSC - °C)	70
cristallinità (%)	18.3
transizione vetrosa (°C)	-57

Tabella 2.1 – Caratteristiche affinity GA 1950 POP.

L'affinity GA 1950 è un polietilene molto fluido, quindi facilmente processabile. E' stato scelto un materiale del genere proprio per favorire la fuoriuscita del fuso dai sottili fori della testa dell'estrusore e limitare gli intasamenti in quella zona. Inoltre, grazie alla sua ottima processabilità, è stato possibile mescolare questo polimero, per mezzo dell'estrusore bivate, con elevate quantità di additivo (nanotubi di carbonio e grafite).

L'affinity viene solitamente utilizzato dalla Dow per svariate applicazioni, tra cui:

- packaging a basso costo per cibi e bevande;
- tessuti non tessuti di vari tipi;
- fabbricazione di strutture a più strati.

2.2 PET

2.2.1 Formula chimica e produzione

Il polietilene tereftalato fa parte della famiglia dei poliesteri, è una resina termoplastica composta da ftalati.

La sua formula chimica è il risultato dell'esterificazione tra acido tereftalico e glicole etilenico (con formazione di acqua) attivata termicamente (a temperature comprese tra 230-250 °C e pressione di 3 atm). Può essere anche ottenuto tramite la transesterificazione tra glicole etilenico e dimetil tereftalato (con formazione di metanolo).

Entrambi i processi portano alla formazione di bis-2-idrossietiltereftalato, che è il monomero del polietilentereftalato. Segue quindi la polimerizzazione, che è una reazione di policondensazione dei monomeri (con formazione di glicole etilenico reimmesso nel processo) che viene catalizzata da triossido di antimonio (Sb_2O_3), il quale può migrare e ritrovarsi nei prodotti finiti.

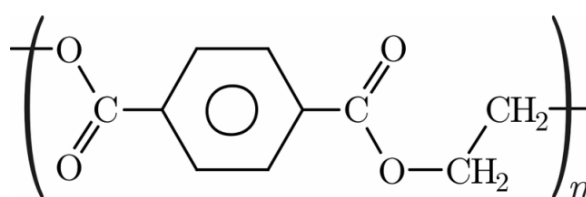


Figura 2.2 – Formula chimica del PET.

2.2.2 Proprietà

Il PET è un polimero termoplastico che può essere sia semi-cristallino sia amorfo (trasparente). Il materiale semi-cristallino è trasparente se le particelle hanno una grandezza minore di 500 nm, opaco e bianco se le particelle sono più grandi.

La sua densità media è di 1.4 g/cm^3 , il punto di fusione 250 °C e la temperatura di transizione vetrosa 75 °C: è quindi un polimero rigido alla temperatura ambiente.

Una caratteristica importante del PET è la sua viscosità intrinseca, dipendente dalla lunghezza delle catene del materiale: più lunghe sono le catene polimeriche, maggiori saranno gli entanglements tra di esse e quindi più elevata sarà la viscosità. La lunghezza media delle catene può essere controllata durante la policondensazione.

Possiede anche buone proprietà elettriche (è un polimero polare), resistenza chimica, resistenza meccanica, autoestinguenza e rapidità di stampaggio.

Il PET è igroscopico, ovvero tende ad assorbire acqua dall'ambiente circostante. Quando il PET viene scaldato, l'acqua assorbita lo idrolizza, facendo diminuire la resilienza. Si utilizza quindi un essiccatore prima di processare il materiale per evitare questo inconveniente (all'incirca 4 ore ad una temperatura di 160 °C).

Per quanto riguarda la cristallizzazione, nei polimeri essa è svantaggiata dalla presenza delle lunghe catene, che portano alla formazione di molti entanglements: questi rendono difficile la creazione di un ordine completo (presente invece nei metalli). Il PET infatti, pur essendo un

polimero molto cristallizzabile, presenta, al massimo, il 60% circa di cristalli, il resto è zona amorfa. C'è anche la possibilità di ottenere un materiale quasi interamente amorfo, raffreddando molto rapidamente il fuso di PET e non dando quindi il tempo alle molecole di organizzarsi in cristalli (come nel caso del vetro).

E' uno dei polimeri più riciclabili, infatti l'industria del riciclo del PET è notevolmente sviluppata. Il PET riciclato viene ridotto in pellets e poi pulito con varie tecniche (riciclaggio chimico o meccanico), per poi essere riutilizzato per differenti applicazioni, non alimentari.

E' anche possibile riportare il PET a monomero tramite depolimerizzazione con metanolisi o glicolisi e quindi riutilizzare il materiale per impieghi alimentari.

2.2.3 Applicazioni

Le applicazioni del PET sono molteplici, perché il materiale può variare la sua struttura da semi-rigida a rigida, in corrispondenza allo spessore del pezzo. Costituisce una buona barriera per gas e umidità, così come per alcol (previo un trattamento 'barriera' addizionale) e solventi. E' robusto e resistente all'impatto; si presenta senza colore e con un alto livello di trasparenza.

Molto comuni sono le bottiglie in PET: costituiscono un'eccellente barriera e vengono largamente utilizzate per i soft drinks. In altri tipi di bottiglie due strati di PET inseriti a sandwich possono ricoprire un alcol polivinilico per diminuirne la permeabilità all'ossigeno. In generale è possibile produrre, con questo materiale, un notevole numero di contenitori alimentari di vario genere.

Sono anche ottenibili dei film sottili ed orientati con il PET, per poi metallizzarli con alluminio al fine di renderli riflettivi e opachi: un esempio sono i Mylar della DuPont.

Importante è l'applicazione relativa alle fibre poliestere, tra le più comuni sul mercato. Hanno ottime proprietà lava-indossa (i manufatti si lavano facilmente, asciugano rapidamente, etc..) e si adattano a tutte le tecnologie di trasformazione, sia in puro che in misto con fibre naturali o artificiali. Un tipo di fibra molto conosciuta è il Dacron, prodotto dalla DuPont, formata in quattro fasi: resinatura, fissaggio, calandratura e appretto.

2.2.4 PET degli esperimenti

Per la ricerca sul melt-elettrospinning è stato scelto un polietilene tereftalato 9921, fornito dalla Eastman Chemical Company, con le seguenti caratteristiche:

Proprietà	Metodo	Valore
viscosità intrinseca (I. V. – dl/g)	EMN-A-AC-G V-1	0.80
densità fase cristallina (g/cm ³)	D 1505	1.4
contenuto di acetaldeide (ppm)	TEPO-A-AN-G-GC-67	<3
punto di fusione del picco cristallino (T _m - °C)	D 3418	240
calore specifico a 23 °C (kJ/kg K)	DSC	1.1
calore specifico a 80 °C (kJ/kg K)	DSC	1.3
calore specifico a 100 °C (kJ/kg K)	DSC	1.4
calore specifico a 200 °C (kJ/kg K)	DSC	1.9
calore specifico a 280 °C (kJ/kg K)	DSC	2.1

Tabella 2.2 – Caratteristiche PET 9921.

Questo PET viene utilizzato per contenitori alimentari, componenti a contatto con il cibo, parti di containers, contenitori di vino e liquore.

2.3 ADDITIVI CONDUTTIVI

2.3.1 Polimeri estrinsecamente conduttori

Per rendere elettricamente conduttore un polimero si può effettuare una miscelazione tra la matrice polimerica e una carica conduttrice di modo che le proprietà elettriche del composto ne risultino modificate. Normalmente le cariche utilizzate a tale scopo sono:

- carbon black;
- polveri metalliche;
- fibre di grafite;
- polimeri intrinsecamente conduttori;
- nanotubi di carbonio.

Nella nostra ricerca si è scelto di utilizzare grafite e nanotubi di carbonio.

2.3.2 Dispersione

Il problema principale è ottenere una buona dispersione della carica. I nanotubi in particolare, a causa della loro elevata area superficiale (300 m²/g) e delle loro dimensioni nanometriche

tendono a formare aggregati per forze di Van der Waals che si instaurano tra le superfici. Se non si riesce a sbrogliare tali aggregati di nanotubi, questi perdono in massima parte le loro proprietà che sono appunto legate alle dimensioni nanometriche e all'altissimo rapporto di forma (rapporto diametro su lunghezza), risultando più simili a particelle sferiche come quelle del carbon black; disaggregare gli agglomerati e successivamente disperdere uniformemente i nanotubi non è semplice.

Si possono districare e disperdere le particelle additivanti nella matrice polimerica con quattro metodi: direct mixing, polimerizzazione in situ, metodo in soluzione con solvente, dispersione nel fuso. La tecnica utilizzata in questo lavoro di tesi è la quarta, ovvero il melt processing: i nanotubi e la grafite vengono dispersi nel polimero fuso per mezzo di un mixer o di un compounder. L'idea principale è quella di usare le forze di taglio (shear forces) a cui è sottoposto il fluido per disaggregare e disperdere gli aggregati di nanotubi e le particelle di grafite. Questo approccio è semplice e compatibile con tecniche industriali come l'estrusione o l'iniezione ed è quindi l'unico che si presta ad un uso su larga scala.

2.3.3 Percolazione

Nella selezione di un additivo conduttore per i polimeri ci sono principalmente tre considerazioni da effettuare:

- conducibilità intrinseca dell'additivo;
- livello di carica;
- geometria dell'additivo.

Per una fissata conducibilità intrinseca e una data geometria, la conducibilità del compound segue un andamento tipico, come quello mostrato in figura 2.3:

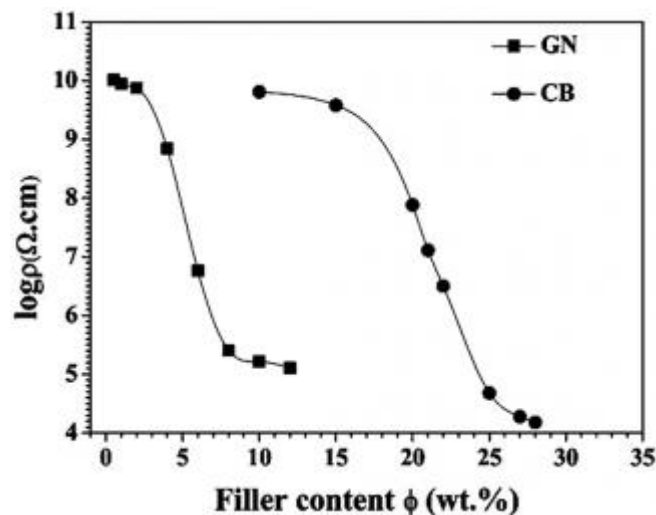


Figura 2.3 – Resistività in funzione del livello di carica: grafite e carbon black.

Nel grafico è mostrato l'andamento resistività vs percentuale in peso per la grafite e il carbon black. Il brusco abbassamento di resistività in funzione della percentuale di carica è governato completamente dalla geometria dell'additivo (assumendo una completa dispersione nella matrice). Per una bassa resistività è richiesto un percorso conduttivo continuo, ottenibile solo quando c'è una densità sufficientemente alta di particelle che si toccano e che formano una lunga catena. Pertanto l'aspetto fondamentale della geometria dell'additivo è il rapporto di forma, ovvero lunghezza diviso diametro. Per raggiungere una certa conducibilità, dato un additivo come il carbon black (le cui particelle sono sferiche) è necessaria una grossa percentuale di carica rispetto ad un'aggiunta, per esempio, di fibre di carbonio, aventi un rapporto di forma più alto. Quindi si può distinguere tra additivi 'low structure', che hanno basso rapporto di forma, come il carbon black (forma delle particelle più o meno sferica), e additivi 'high structure', che possiedono un alto rapporto di forma, come i nanotubi.

2.3.4 Nanotubi di carbonio

2.3.4.1 Definizione

I nanotubi di carbonio²¹ sono stati scoperti in maniera fortuita nel 1991 dal ricercatore giapponese Sumio Iijima, che ne ha osservato la presenza tra i prodotti secondari della produzione di fullereni. E' estremamente difficile dare una definizione precisa dei nanotubi di carbonio, soprattutto a causa dell'enorme varietà di taglie e conformazioni che essi possono avere. In generale è possibile dividere i nanotubi in due grandi famiglie: i nanotubi a parete singola (single-wall nanotubes, o SWNT) e i nanotubi a parete multipla (multi-wall nanotubes, o MWNT). I SWNT possono essere considerati, per conformazione e struttura, appartenenti alla famiglia dei fullereni, mentre i MWNT sono più prossimi alla famiglia dei nanofilamenti, di cui rappresentano un caso particolare.

2.3.4.2 Nanotubi a parete singola – SWNT

I primi SWNT sono stati prodotti nel 1993 per mezzo di un sistema ad arco elettrico con elettrodi composti da una miscela carbone-cobalto. Un SWNT ideale può essere descritto come un tubo in carbonio formato da uno strato di grafite arrotolato su se stesso a formare un cilindro, chiuso alle due estremità da calotte emisferiche. Il corpo del nanotubo è formato da soli esagoni, mentre le strutture di chiusura (le due semisfere) sono formate da esagoni e pentagoni, come i normali fullereni. Per questa ragione i SWNT possono essere considerati una sorta di 'fullereni giganti', e sono denominati anche 'buckytubes'. Nella realtà i nanotubi

presentano spesso dei difetti strutturali o delle imperfezioni nella struttura geometrica (ad esempio la presenza di strutture pentagonali o ottagonali nel corpo del tubo) che deformano il cilindro. Il diametro di un SWNT è compreso tra un minimo di 0.7 nm (corrispondente al doppio della distanza interplanare della grafite) e un massimo di 10 nm, ma nella stragrande maggioranza dei casi il diametro è inferiore ai 2 nm. L'elevatissimo rapporto ($10^3 - 10^5$) tra lunghezza e diametro dei SWNT consente di considerarli come delle nanostrutture virtualmente monodimensionali, e conferisce loro delle proprietà peculiari. Ogni SWNT è caratterizzato dal suo diametro e dal suo 'vettore chirale' (n,n) o 'elicità', cioè dalla direzione di arrotolamento della grafite in rapporto all'asse del tubo.

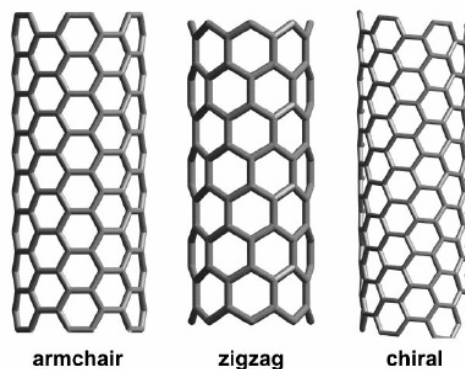


Figura 2.4 – SWNT: suddivisione principale.

2.3.4.3 Nanotubi a parete multipla – MWNT

I MWNT sono nanotubi formati da più SWNT concentrici, e vengono perciò chiamati nanotubi a parete multipla.

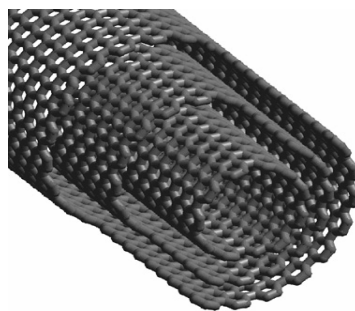


Figura 2.5 – Rappresentazione al computer di MWNT.

Possono essere presenti dei legami tra le varie pareti (lip-lip interactions) che pare stabilizzino la crescita di questi nanotubi. Il diametro dei MWNT è di norma maggiore di quello dei SWNT, e cresce con il numero delle pareti, potendo arrivare fino a qualche decina di nanometri. Il confine tra i nanotubi a pareti multiple e i nanofilamenti non è ben definito, e un

MWNT di grandi dimensioni può essere considerato un caso particolare di fibra tubolare. L'eventuale presenza di un grande numero di difetti strutturali o di interazioni tra le pareti all'interno del tubo rende ancora più labile questa separazione.

I MWNT hanno spesso un gran numero di imperfezioni strutturali, e mostrano un'estrema varietà di forme nella zona terminale.

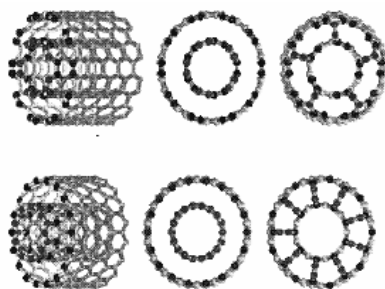


Figura 2.6 – Immagini generate al computer di DWNT (double wall nanotube) con e senza interazioni tra pareti.

2.3.4.4 Resistenza meccanica

Considerando un nanotubo ideale privo di difetti, occorrerebbe spezzare tutti i legami ibridizzati carbonio-carbonio che lo compongono. La tensione di rottura di un nanotubo a singola parete privo di difetti è quindi paragonabile al valore teorico corrispondente al legame carbonio-carbonio in un anello benzenico; questa caratteristica lo rende il materiale organico più resistente, in grado di rivaleggiare con materiali inorganici monocristallini. Una fibra sintetica costituita da nanotubi di carbonio sarebbe quindi la più resistente mai realizzata. È stato calcolato che un nanotubo ideale avrebbe una resistenza alla trazione 100 volte più grande di quella di una barretta d'acciaio ma con un peso 6 volte minore. Riguardo alla resistenza specifica, possiamo affermare che il nanotubo è il miglior materiale che l'ingegneria abbia prodotto. Inoltre va ricordato che i nanotubi non sono solamente resistenti alla rottura per trazione, ma sono anche molto flessibili, e possono essere ripetutamente fino a circa 90° senza danneggiarsi o rompersi. L'estrema resistenza, unita alla loro flessibilità, li rende ideali per l'uso come fibre di rinforzo nei materiali compositi ad alte prestazioni, in sostituzione delle normali fibre di carbonio, del kevlar o delle fibre di vetro.

2.3.4.5 Conduttività

La struttura elettronica dei nanotubi è molto simile a quella della grafite, dotata di buone capacità di conduzione in direzione planare, e sarebbe quindi lecito aspettarsi un comportamento simile da parte dei nanotubi. I nanotubi hanno invece mostrato delle

sorprendenti proprietà di conduttività che cambiano secondo la loro geometria: alcuni mostrano un comportamento metallico, altri comportamento metallico o semiconduttore a seconda dei casi. È stato notato anche che, in determinate condizioni, gli elettroni possono passare all'interno di un nanotubo senza scaldarlo (fenomeno detto conduzione balistica). Queste proprietà rendono i nanotubi molto interessanti per lo sviluppo di nanocavi o cavi quantici, che potrebbero affiancare il silicio nel campo dei materiali per l'elettronica, e consentire il passaggio dalla microelettronica alla nanoelettronica. È stato calcolato infatti che un processore realizzato tramite transistor di nanotubi potrebbe facilmente raggiungere i 1000 GHz, superando tutte le barriere di miniaturizzazione e di dissipazione termica che l'attuale tecnologia al silicio impone. Per fare ciò occorrerebbe però sviluppare una tecnica di produzione di nanotubi di forme e dimensioni diverse e strettamente controllabile, cosa che al momento è ancora impossibile, oltre che la capacità di realizzare contatti giunzioni e circuiti in enorme quantità, per ottenere economie di scala ed abbattere i costi di produzione. Le proprietà di conduzione dei nanotubi può essere variata drogandoli, ovvero inserendo nella loro struttura degli atomi aventi le caratteristiche ricercate. Tra i risultati più interessanti in questo campo c'è un diodo nanometrico formato da due nanotubi che permette appunto il passaggio della corrente in un senso ma non in quello opposto.

2.3.4.6 Nanotubi degli esperimenti

Per le prove di laboratorio sono stati scelti i nanotubi a parete multipla NC 7000 della NanocylTM prodotti per CVD (chemical vapour deposition).

Vengono di seguito elencate le specifiche del prodotto:

Proprietà	Valore	Metodo di misura
diametro medio (nm)	9.5	TEM
lunghezza media (μm)	1.5	TEM
purezza del carbonio (%)	90	TGA
ossido di metalli (%)	10	TGA
carbonio amorfo	-	HRTEM
area superficiale (m^2/g)	250-300	BET

Tabella 2.3 – Caratteristiche dei nanotubi in carbonio Nanocyl 7000.

2.3.5 Grafite

2.3.5.1 Struttura

La grafite è un minerale allotropo del carbonio. E' costituita da strati piani impilati, nei quali ogni atomo di carbonio dista 1.42 Å dai tre più vicini. I legami σ tra i vicini giacenti sul medesimo piano si formano per sovrapposizione di ibridi sp^2 , e gli orbitali π rimanenti, perpendicolari, si sovrappongono formando legami de localizzati sull'intero piano. I piani, in quanto tali, risultano ben separati l'uno dall'altro (3.35 Å). Fra di essi esistono forze deboli, tipo forze di van der Waals e la regione intermedia si dice intervallo (gap) di van der Waals.

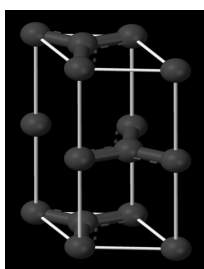


Figura 2.7 – Cella unitaria della grafite.

Esistono due forme di grafite, che differiscono per il modo di sovrapporsi degli strati di esagoni: nella forma normale α -grafite si ha una sequenza ababab (esagonale) mentre nella β -grafite la sequenza è abcabc (romboedrica). La forma α può essere convertita in quella β per mezzo di un trattamento meccanico e, viceversa, la β si trasforma nella forma α se scaldata sopra i 1300 °C.

I piani della grafite possono facilmente scorrere parallelamente (grazie anche alla presenza di impurezze tra i piani), e ciò ne giustifica le proprietà.

2.3.5.2 Proprietà

Il colore della grafite varia dal nero argenteo al grigio. La densità va dai 2.09 g/cm³ ai 2.23 g/cm³, quindi è un materiale leggero. Il punto di fusione è molto elevato, oltre i 3650 °C.

Le proprietà termiche e acustiche della grafite sono altamente anisotrope, a causa della sua struttura precedentemente descritta: i fononi si propagano molto rapidamente lungo il piano parallelo agli esagoni, ma viaggiano più lentamente da un piano all'altro.

E' un ottimo materiale refrattario, oltre ad essere inerte agli agenti chimici.

La grafite conduce l'elettricità grazie alla vasta delocalizzazione elettronica all'interno degli strati di carbonio. Questi elettroni di valenza sono liberi di muoversi, quindi sono capaci di condurre da un punto di vista elettrico.

Questo materiale, in particolare sotto forma di polvere, possiede ottime proprietà lubrificanti. Fino a poco tempo fa si pensava che questa caratteristica fosse dovuta al libero scorrimento dei piani costituiti dagli esagoni. Recenti ricerche hanno dimostrato invece che il potere lubrificante è dovuto alla presenza di fluidi tra i piani, come acqua e aria, assorbiti dall'ambiente. D'altra parte l'uso della grafite come lubrificante è limitato in certi settori a causa del fatto che essa tende a facilitare la corrosione per pitting in alcuni acciai e a promuovere la corrosione galvanica tra metalli dissimili. Quando un alto numero di difetti cristallografici congiunge i piani cristallografici, la grafite perde le proprietà lubrificanti e diventa carbone pirolitico, materiale è altamente diamagnetico.

2.3.5.3 Applicazioni

La grafite, destinata a varie applicazioni, viene in genere depurata da una parte degli inquinanti minerali attraverso processi di cernita e di levigazione, come pure attacchi chimici che solubilizzano molte delle impurezze asportandole. Il materiale così depurato viene poi pressato a umido in formelle. Nel tempo si è andata gradualmente sviluppando la produzione di grafite artificiale, il cui consumo ha ormai superato quello della grafite naturale. Si produce dal coke di petrolio, riscaldandolo al riparo dall'aria per 12-24 ore in forni elettrici ad una temperatura prossima ai 3000 °C. La grafite artificiale presenta il vantaggio di essere pressoché priva di impurezze minerali, particolarmente dannose per alcuni impieghi.

Gli impieghi più importanti sono i seguenti:

- crogioli per l'industria metallurgica;
- elettrodi di celle elettrolitiche in elettrometallurgia;
- mine per le matite;
- metallurgia dell'alluminio;
- generatori elettrici;
- reattori nucleari;
- lubrificanti;
- additivo nell'industria chimica.

2.3.5.4 Grafite degli esperimenti

Per le prove di laboratorio è stata utilizzata una grafite argentea 90/92 fornita dalla Satef Hüttenes Albertus, della quale vengono riportate le specifiche:

Composto	Presenza (%)
carbonio	90-92
ceneri	8-10
zolfo	0.15-0.25
umidità	0.2 max.

Tabella 2.4 – Composizione grafite 90/92.

Granulometria (mm)	Presenza (%)
0.04-0.08	2 max.
0-0.04 mm	98 min.

Tabella 2.5 – Granulometria grafite 90/92.

Proprietà	Metodo	Valore
aspetto	60	polvere
colore	1250	nero argenteo
peso di mucchio (Kg/l)	DIN 53194	0.45

Tabella 2.6 – Proprietà chimico-fisiche grafite 90/92.

E' utilizzata soprattutto per produrre refrattari, intonaci refrattari e lubrificanti solidi.

2.4 PLASTIFICANTE

2.4.1 Definizione

I plastificanti sono sostanze che vengono aggiunte ad un materiale, nel nostro caso polimerico, per aumentarne la deformabilità, la flessibilità, l'allungamento e la resistenza meccanica alle basse temperature. Possono trattarsi, ad esempio, di esteri degli acidi alifatici, esteri dell'acido fosforico, esteri degli acidi aromatici.

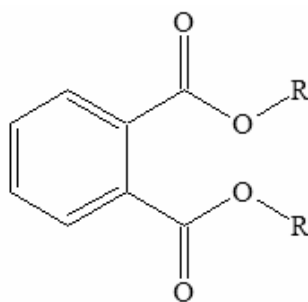


Figura 2.8 – Formula degli ftalati: vengono utilizzati come plastificanti.

2.4.2 Meccanismo d'azione

Il plastificante provoca la diminuzione dell'intensità delle forze intermolecolari: le sue molecole, più piccole delle catene polimeriche, penetrano nel materiale e allontanano le catene. Inoltre alcune interazioni polimero-polimero vengono sostituite da interazioni polimero-plastificante.

Il risultato di tutto ciò è l'abbassamento della temperatura di transizione vetrosa, della temperatura di fusione e del modulo elastico: le conseguenze sul polimero sono quindi notevoli.

Prendendo ad esempio il PVC, che è la materia plastica attorno a cui si concentra maggiormente l'industria dei plastificanti, esso, da omopolimero, ha una T_g di circa 85 °C, mentre, additivato con plastificante, essa può calare al di sotto dei 0 °C. Il primo tipo di PVC è un materiale rigido, con buone caratteristiche meccaniche e scarsa resistenza all'urto; nel secondo caso il materiale ha caratteristiche tipiche di un elastomero.

2.4.3 Classificazione

La plastificazione può essere:

- interna, ovvero una copolimerizzazione in fase di sintesi;
- esterna, che si tratta dell'aggiunta di additivi in fase di lavorazione.

Una suddivisione più specifica divide i plastificanti in:

- plastificanti primari: sono prodotti organici e agiscono da solventi altobollenti del polimero, assicurano penetrazione e interazione con il materiale;
- plastificanti secondari: di tipo solvente o parzialmente solvente (non contengono gruppi polari o non presentano un giusto rapporto tra parti polari e apolari della molecola). La loro natura chimica non permette interazioni polimero-plastificante, ma agiscono per ingombro sterico distanziando le macromolecole. Normalmente sono poco compatibili con il polimero e provocano problemi, ad esempio di essudazione,

quindi vengono di solito utilizzati in miscela con i primari per diminuire i costi di produzione.

2.4.4 Plastificante degli esperimenti

Al fine di abbassare la viscosità delle miscele tra affinity e nanotubi di carbonio si è scelto di utilizzare un plastificante, normalmente adottato per il PVC, fornito dalla BASF, l'Hexamoll® Dinch. È di solito utilizzato per applicazioni mediche, per giocattoli e packaging di cibi. È compatibile con molti polimeri, oltre che con il PVC, infatti è risultato miscibile con l'affinity LDPE (fino al 20% in peso).

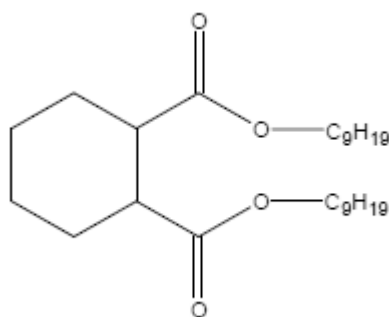


Figura 2.9 – Struttura molecolare dell' Hexamoll® Dinch.

Vengono riportate le specifiche del plastificante in questione:

Proprietà	Valore
formula	$C_{26}H_{48}O_4$
peso molecolare	424.7
gravità specifica a 25°/25°C	0.947
range di ebollizione a 7 mbar (°C)	240 - 250
pour point (°C)	-54
viscosità dinamica a 5°C (cP)	135
viscosità dinamica a 20°C (cP)	52
viscosità dinamica a 40°C (cP)	19
indice di rifrazione n_D^{20}	1.463
flash point (COC - °C)	224
odore	caratteristico e leggero

Tabella 2.7 – Specifiche dell'Hexamoll® Dinch.

Capitolo 3

STRUMENTAZIONE

3.1 MICROSCOPIO ELETTRONICO A SCANSIONE (SEM)

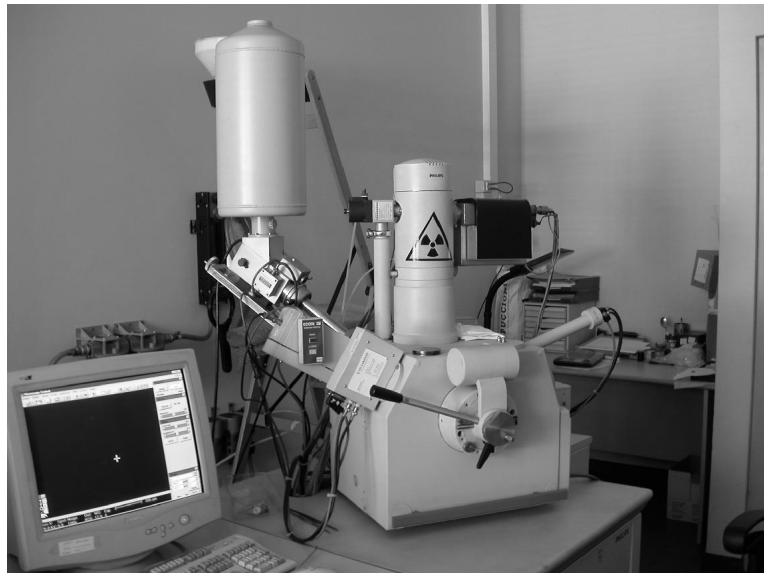


Figura 3.1 – SEM dell'Università di Padova.

La microscopia elettronica a scansione (SEM) è la più conosciuta e la più ampiamente utilizzata tra le tecniche di analisi superficiale.

Le analisi SEM, unite a quelle di fluorescenza X, essendo relativamente rapide, poco costose e non distruttive, sono considerate l'approccio più immediato per lo studio delle superfici dei materiali. Per questo la tecnica SEM risulta un'ottima applicazione prima di ricorrere ad altre analisi maggiormente sensibili e specialistiche.

Il SEM si è affermato nel corso degli anni sul tradizionale microscopio ottico per i molteplici vantaggi che offre. Tra questi si ricordano:

- l'ottima risoluzione;
- la notevole profondità di campo.

Entrambi questi fattori concorrono a garantire elevati ingrandimenti ed una buona tridimensionalità delle immagini ottenute.

Vediamo ora in dettaglio il funzionamento del SEM: immagini della topografia superficiale di campioni ad alta risoluzione, con eccellente profondità di campo, vengono prodotte usando un fascio di elettroni (fascio primario) emesso da un cannone elettrico, altamente focalizzato e scandito sulla superficie del provino. Tale fascio viene accelerato da un sistema di lenti magnetiche e quindi focalizzato sul campione stesso, facendogli percorrere delle scansioni in successione.

Dall'interazione tra gli elettroni e la materia costituente il campione si possono ottenere diversi tipi di segnale. Per l'analisi della superficie esterna di una sostanza, il segnale più usato è quello fornito dagli elettroni secondari: gli elettroni primari (0.5-30 kV), interagendo con la superficie, generano molti elettroni secondari di energia più bassa. L'intensità di questi è ampiamente governata dalla topografia superficiale del campione. Un'immagine della superficie da analizzare può essere perciò ricostruita misurando l'intensità degli elettroni secondari in funzione della posizione del fascio primario nel suo movimento di scansione.

E' possibile raggiungere un'alta risoluzione spaziale poiché gli elettroni primari possono essere focalizzati in un punto con dimensioni inferiori a 10 nanometri. La maggiore sensibilità alla superficie più esterna (< 5 nm) viene raggiunta usando bassa intensità del fascio primario (< 1 keV).

Oltre agli elettroni secondari, vengono generati anche elettroni retrodiffusi (backscattered) e raggi X nell'interazione tra il fascio primario ed il campione. L'intensità dei retrodiffusi può essere correlata al numero atomico degli elementi presenti nel volume di campione che ha interagito con gli elettroni primari e quindi possono essere fornite alcune indicazioni qualitative di composizione elementare.

L'analisi dei raggi X caratteristici emessi dal campione fornisce inoltre informazioni quantitative elementari che sono riferite ad almeno un micron cubo di provino.

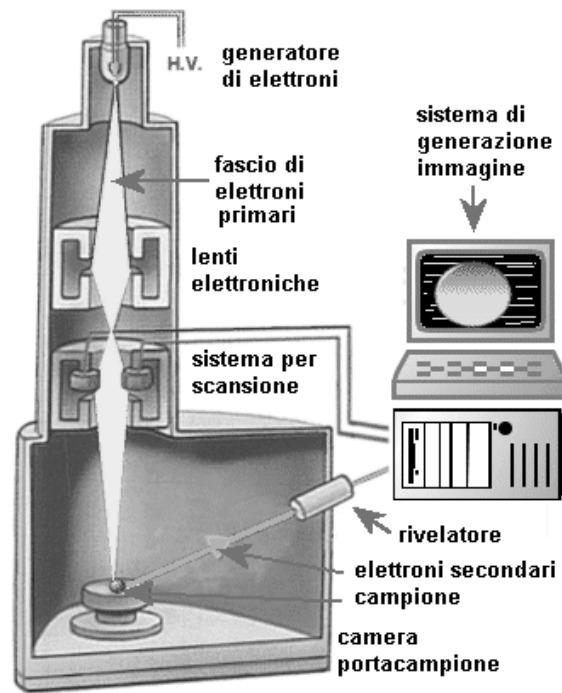


Figura 3.2 – Principio di funzionamento del SEM.

3.2 ANALIZZATORE DIELETTRICO (DEA)

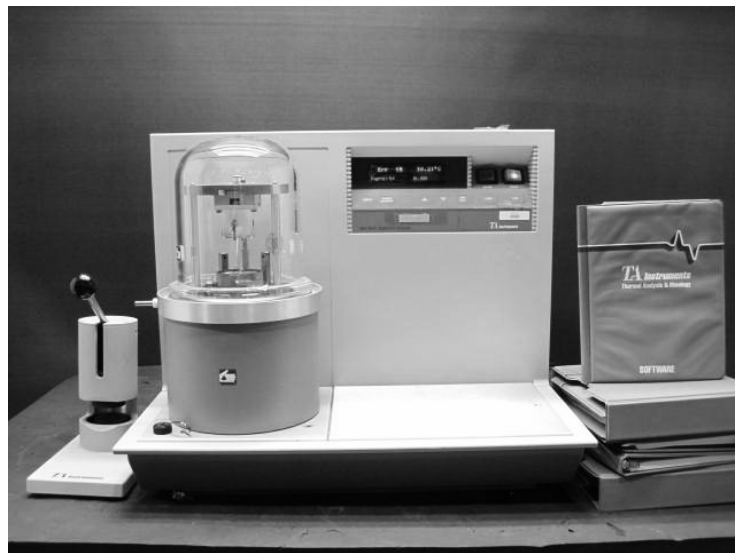


Figura 3.3 – DEA da laboratorio per le analisi dielettriche.

Il TA Instruments DEA è uno strumento necessario per misurare le proprietà elettriche di un materiale, aspetto fondamentale di questo lavoro di tesi.

Le analisi dielettriche misurano le proprietà elettriche di un materiale come funzione di tempo, temperatura e frequenza. Si possono ottenere due fondamentali caratteristiche elettriche di un materiale:

- natura capacitiva, che rappresenta l'abilità di un materiale di immagazzinare carica elettrica;
- natura conduttiva, che rappresenta l'abilità di un materiale di trasferire carica elettrica.

Il campione è posto tra due elettrodi d'oro, successivamente viene applicato un voltaggio sinusoidale, che crea un campo elettrico alternato. Questo causa polarizzazione nel provino, che oscilla alla medesima frequenza del campo elettrico, ma possiede uno sfasamento identificato con un angolo (θ).

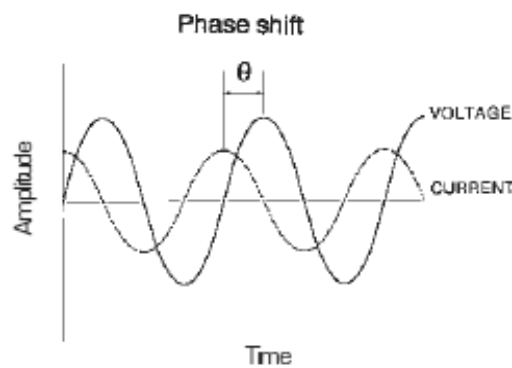


Figura 3.4 – Voltaggio sinusoidale e campo alternato nelle analisi DEA.

L'angolo si può misurare comparando il voltaggio applicato alla corrente rilevata. Quest'ultima è divisa tra componente capacitivo e conduttivo, secondo la relazione mostrata nella figura 3.5:

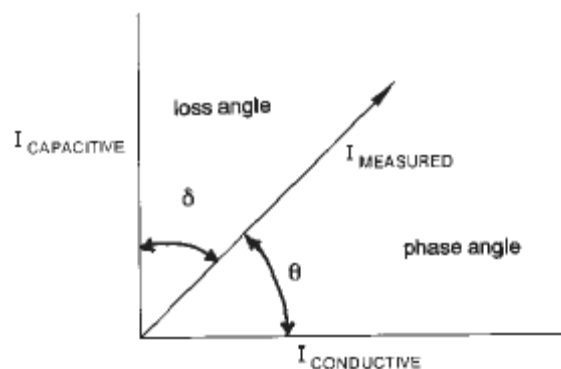


Figura 3.5 – Componente capacitivo e conduttivo.

Capacità e conduttanza si calcolano con le seguenti formule:

$$C = \frac{I_{misurata}}{V_{applicato}} \times \frac{\sin \theta}{2\pi f} \quad (3.1)$$

$$\frac{1}{R} = \frac{I_{misurata}}{V_{applicato}} \times \cos \theta \quad (3.2)$$

dove:

C = capacità (faraday)

R = resistenza (ohm)

V = voltaggio (V)

f = frequenza (Hz)

θ = angolo di shift

Le misure di capacità e conduttanza sono utilizzate per calcolare le seguenti variabili:

- permittività (ϵ'), che è proporzionale alla capacità e misura l'allineamento dei dipoli;
- loss factor (ϵ''), che è proporzionale alla conduttività e rappresenta l'energia richiesta per l'allineamento dei dipoli e il movimento degli ioni.

Un dipolo è un legame chimico che ha distribuzione non bilanciata di carica in una molecola. Una parte è parzialmente negativa, l'altra parzialmente positiva. I dipoli permanenti esistono in assenza di un campo elettrico applicato, e sono causati dalla differenza di elettronegatività degli atomi del legame (ad esempio il legame C-N). I dipoli indotti sono creati dall'applicazione di un campo elettrico, che causa la ridistribuzione degli elettroni condivisi tra gli atomi legati.

Si possono effettuare test per vari tipi di campioni, gel, liquidi, solidi, polveri e film sottili. Esistono quattro tipi di sensori per il DEA: parallel plate, single surface, sputter coated e remote single surface.

Per le analisi di film in polimero si utilizzano i piatti paralleli (parallel plate) in ceramico, e sono necessari dei provini quadrati di circa 2 cm per lato, che si possono ottenere con una pressa idraulica (il materiale precedentemente prodotto viene fuso e pressato sotto una certa sollecitazione).

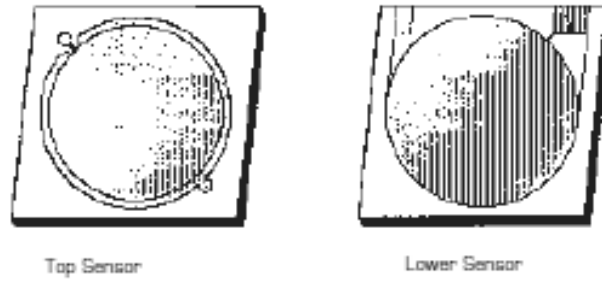


Figura 3.6 – Piatti paralleli del DEA.

Si pone il provino sopra il piatto inferiore che rimane fermo, mentre quello superiore scende e comprime il materiale. Un heater scalda piatti e campione, ovviamente ad una temperatura decisamente inferiore a quella di fusione del provino. I sensori misurano in tempo reale temperatura, forza applicata e proprietà elettriche del campione: permittività (ϵ'), e loss factor (ϵ'').

Nel caso dei piatti paralleli le formule da utilizzare sono le seguenti:

$$\epsilon'' = \frac{d}{RA2\pi f \epsilon_0} \quad (3.3)$$

dove:

c = capacità (faraday)

R = resistenza (ohm)

A = area del piatto dell'elettrodo

d = spazio tra i piatti (m)

f = frequenza (Hz)

ϵ_0 = permittività assoluta nel vuoto (8.85×10^{-12} F/m)

La seconda formula equivale alla seguente, che include la resistività ρ invece della resistenza:

$$\epsilon'' = \frac{1}{\rho 2\pi f \epsilon_0} \quad (3.4)$$

Nella figura 3.3 si nota la cupola in vetro che ricopre lo strumento: è necessario infatti fluxare costantemente 0.5 l/min di azoto, altrimenti l'umidità esterna potrebbe sfalsare i risultati. Inoltre lo strumento richiede una precisa calibrazione con un flusso di 1.5 l/min di azoto, prima di effettuare le prove. Si possono effettuare misure in un range di temperatura che va da -150 °C a 500 °C, con frequenza variabile da 0.1 Hz a 100k Hz.

L'analisi più comune è quella che prevede una rampa di temperatura crescente con la variazione, o meno, della frequenza durante la misura. Molto importante è la velocità di

riscaldamento imposta: essa non deve essere troppo elevata altrimenti le misure potrebbero risultare poco precise.

3.3 CALORIMETRIA A SCANSIONE DIFFERENZIALE (DSC)

La calorimetria a scansione differenziale è una tecnica che misura flussi di calore e temperature associate a transizioni del materiale sotto atmosfera controllata. Le informazioni che si possono ricavare tramite analisi DSC non sono riguardanti solo le temperature di transizione ma anche il grado di cristallinità, il calore specifico e l'endotermicità o l'esotermicità delle transizioni stesse. Lo strumento funziona in base alla legge che mette in relazione flusso di calore dQ con la variazione di temperatura dT secondo una legge termica equivalente a quella di Ohm:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{dT}{R} \quad (3.5)$$

dove R è la resistenza elettrica del disco termoelettrico.

All'interno della cella di misura vengono posizionate due capsule portacampioni ermetiche in alluminio, termicamente isolate tra loro e contenenti la prima il materiale da caratterizzare e la seconda il riferimento (capsula vuota, quindi non presenta fenomeni eso- o endotermici).

I flussi di calore sono regolati da un computer, il quale fa sì che i due crogiuoli (su cui sono site le capsule portacampioni) si scaldino allo stesso modo, grazie al flusso di corrente elettrica: le transizioni termiche che avvengono nel materiale hanno come conseguenza l'emanazione di flussi di calore endotermici o esotermici. Il computer registra le variazioni di flusso e modifica il riscaldamento in modo da mantenerlo costante col campione di riferimento. Per esempio in corrispondenza della temperatura di fusione il campione da analizzare, per aumentare di 1 °C la sua temperatura (proprietà detta capacità termica) assorbirà molto più calore del riferimento e quindi nel diagramma si riscontrerà uno scostamento verso il basso di ΔC_p (differenza tra la capacità termica del riferimento e la capacità termica della cella col campione in esame) in funzione della temperatura.



Figura 3.7 – Contenitore del campione e riferimento vuoto.

Le prove vengono eseguite sotto atmosfera inerte (in flusso di azoto) per evitare il rischio di possibili fenomeni ossidativi che potrebbero falsare i risultati delle analisi.



Figura 3.8 - Apparecchiatura per analisi DSC.

Di seguito si riporta, a titolo esemplificativo, un grafico tipico di questo analisi e come debba esser letto:

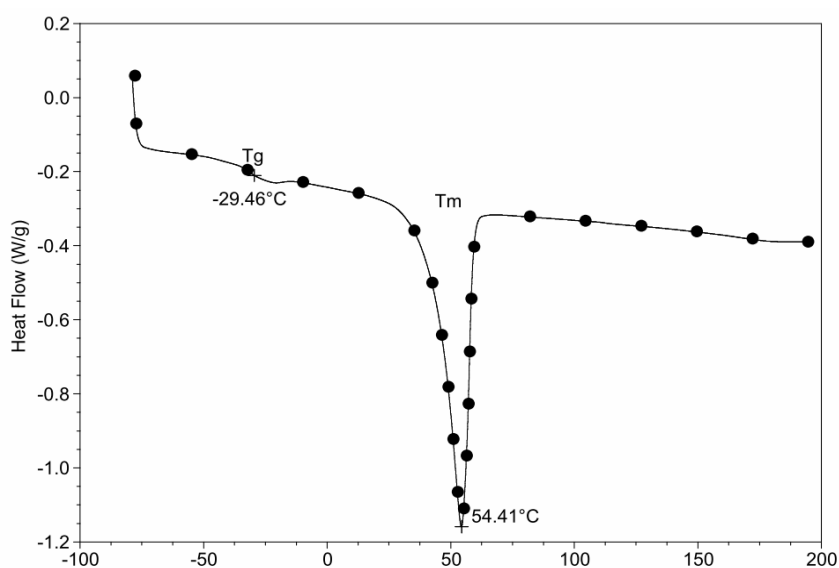


Figura 3.9 – Grafico $T/\Delta H$ di una DSC.

In genere nell'analisi DSC vengono effettuati 3 cicli successivi: il primo di riscaldamento per annullare la storia termica del provino (cicli precedenti di riscaldamento, presenza di umidità ecc.) , un raffreddamento e un altro riscaldamento che risulta essere quello valido per rilevare le proprietà effettive del materiale campione.

La T_g è individuabile in corrispondenza del flesso dello scalino che si ha in conseguenza della variazione di calore specifico alla transizione vetrosa. La fusione del materiale avviene laddove la curva presenta un picco endotermico. La temperatura di picco coincide con la

temperatura di fusione mentre l'area del picco è proporzionale al grado di cristallinità del materiale utilizzato.

3.4 MELT FLOW INDEX (MFI)



Figura 3.10 – Strumento per la misura del MFI.

Il melt flow index (MFI)²² è la misura della facilità di scorrimento di un polimero termoplastico. E' definito come la massa di polimero, espressa in grammi, che scorre in 10 minuti attraverso un capillare di diametro e lunghezza specifici sotto la pressione applicata in modo gravimetrico per mezzo di un peso predefinito a una temperatura prefissata. Il metodo è descritto, molto similmente, negli standard ASTM D1238 e ISO 1133.

Il MFI è una misura indiretta del peso molecolare, ad alti valori di melt flow index corrispondono bassi pesi molecolari. Ma è anche una misura della capacità del materiale di scorrere sotto una determinata pressione, ovvero della processabilità del polimero, proprietà fondamentale per le prove da laboratorio e, ancor di più, per le applicazioni a livello industriale. La velocità di scorrimento del fuso è inversamente proporzionale alla viscosità alle condizioni del test, e bisogna tenere presente che la viscosità dipende dalla forza applicata.

Questo indice è comunemente utilizzato per le poliolefine, in particolare polietilene, a 190 °C e polipropilene, a 230 °C.

La procedura per determinare il MFI è la seguente:

1. Una piccola quantità di materiale (all'incirca 4-5 grammi) viene pesata e inserita nell'apparato, precedentemente riscaldato alla temperatura prefissata. La struttura è

costituita da un piccolo stampo, solitamente di diametro di 2 mm, inserito in un estrusore.

2. Il materiale viene impaccato nell'estrusore per evitare che si formino bolle d'aria.
3. Viene posto nell'estrusore un pistoncino dotato di indicatori che permettono di capire quando inizia e finisce la prova.
4. Il campione viene preriscaldato per un tempo specifico, 5 minuti a 190 °C per il PE e 6 minuti a 230 °C per il PP.
5. Dopo il preriscaldamento viene messo, sul pistoncino, un peso specifico. Esempi di pesi standard sono 2.16, 5 kg, etc..
6. Il peso esercita una forza sul materiale che comincia a scorrere attraverso l'ugello.
7. Parte del campione viene preso e pesato.
8. Il MFI è espresso come grammi di polimero passati attraverso l'ugello in 10 minuti di prova.

Normalmente la prima prova per un determinato materiale è utile per capire quanto velocemente scende sotto la pressione prefissata e quindi come regolarsi per le successive misure: comunque tutto questo è ben spiegato nelle norme.

3.5 PLASTOGRAFO BRABENDER®



Figura 3.11 – Plastografo Brabender®.

Il plastografo Brabender® è un reometro di coppia per scopi applicativi, di simulazione o ricerche di laboratorio. Lavorando con una quantità di materiale di circa 50 grammi si può ottenere l'unità ideale per produrre dei provini da pressare, da cui si ricava un film sottile per le analisi DEA.

Questo strumento dispone di un motore da 3 kW, un misuratore di coppia fino a 150 Nm ed un modulatore di velocità per variare i giri del rotore fra 1 e 150 rpm. La temperatura del fuso è controllabile e monitorata da quattro termocoppie. Tramite l'interfaccia collegabile ad un computer, è possibile ottenere grafici in cui l'asse delle ascisse rappresenta il tempo di lavorazione e l'asse delle ordinate la coppia misurata dal rotore del plastografo.

Con tale strumento si ottengono indicazioni sui tempi di lavorazione e sugli sforzi sopportabili dal materiale senza degradare. Consente inoltre di miscelare energicamente piccole quantità di materiali in un'unica fase senza dover ricorrere a macchinari di dimensioni maggiori come gli estrusori.

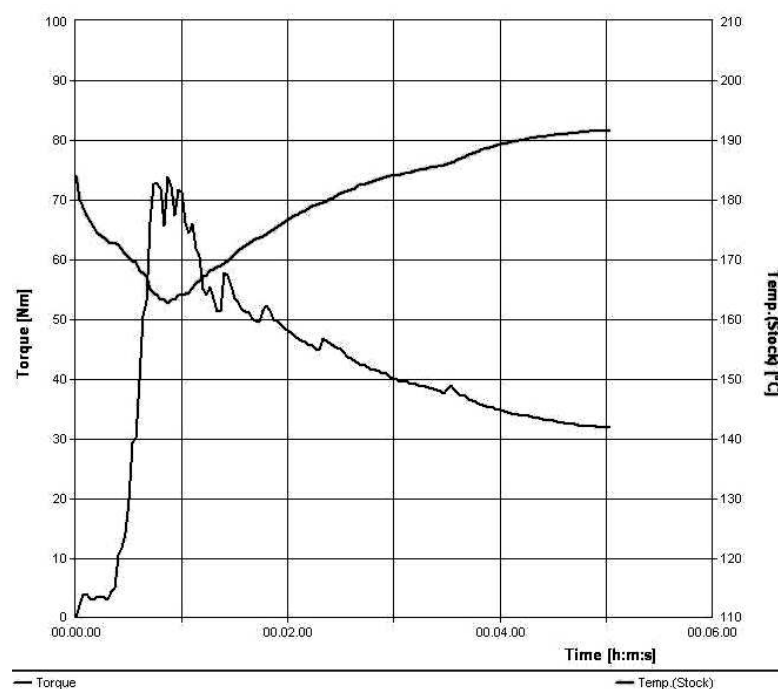


Figura 3.12 – Rappresentazione di un processo di mescolamento in Brabender®.

3.6 PRESSA PER STAMPAGGIO A COMPRESSIONE

L'apparecchiatura per effettuare lo stampaggio a compressione consiste di due piatti termostataati uno dei quali fisso e l'altro mobile. Il piatto mobile è comandato da un sistema oleo-pneumatico con cui è possibile applicare pressioni, nel nostro caso fino a 200 bar. Per raffreddare i piatti ci si serve di un doppio sistema aria-acqua. Tramite pannello di controllo della pressa è possibile monitorare riscaldamento, raffreddamento e pressioni oltre che impostare programmi di stampaggio in più fasi di durata stabilita dall'utente. Tra i piatti della

pressa si pongono piastre metalliche sagomate con il profilo voluto dal provino o anche due semplici piastre quadrate tra le quali interporre il materiale, qualora non si richiedesse una forma del provino particolare. La concomitante azione di temperatura e pressione porta a fusione il polimero prima di favorire il riempimento dello stampo. Effettuato il raffreddamento all'interno della pressa, si potrà estrarre il materiale.



Figura 3.13 - Pressa P200P utilizzata in laboratorio.

3.7 ESTRUSORE BIVITE

L'estrusione è una tecnologia che consiste nell'inserire un polimero, sottoforma di granuli (pellets) all'interno di una camera cilindrica riscaldante contenente una o due viti in rotazione; alla fine del sistema cilindro-vite il polimero, opportunamente miscelato con gli additivi desiderati, fuoriesce attraverso una piastra (filiera) dotata di uno o più fori che impartisce al profilato polimerico una opportuna geometria trasversale. L'estrusore impiegato per la sintesi delle miscele di questa tesi è dotato di un unico ugello di uscita del materiale, permettendo così di ottenere come prodotto estruso il cosiddetto 'spaghetto': esso viene successivamente raffreddato in un bagno di acqua fredda e ridotto nuovamente in pellets grazie ad un'opportuna taglierina posta dopo il bagno.

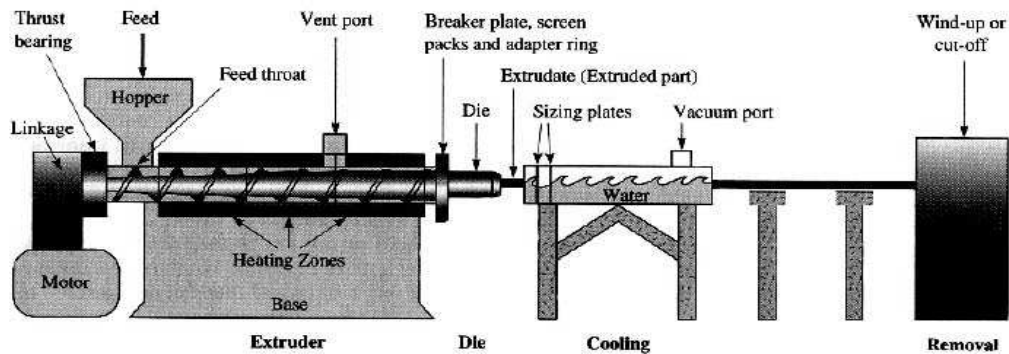


Figura 3.14 – Schema di una tipica linea di estrusione.

Un sistema generale di estrusione, come quello rappresentato in figura 3.14, può essere suddiviso in tre sistemi:

- *sistema di alimentazione*: per alimentare il polimero all'interno dell'estrusore è di solito sufficiente una tramoggia gravimetrica, e nel caso si debbano usare polveri sottili è più indicato l'uso di coclee. Sono previsti nel caso di necessità di miscelazione, come nella compoundazione di cariche in polvere e polimero, sistemi di dosatori ponderali e/o volumetrici controllabili via calcolatore al fine di garantire una precisione maggiore delle quantità di materiale inserite.
- *sistema estrusore*: è il complesso vite-cilindro all'interno del quale il polimero viene fuso e trasportato. Un sistema di resistenze garantisce il riscaldamento controllato dei diversi settori in cui questa zona è suddivisa: il loro numero può variare da poche unità a dieci o più (l'estrusore impiegato per il lavoro in oggetto è dotato di 5 settori). Il riscaldamento, controllabile via software, garantisce la rampa di temperature più adatta alla corretta fusione del polimero e alla modulazione della sua viscosità. La geometria della vite, unitamente a quella del cilindro sono fondamentali nel processo globale di estrusione e miscelazione del polimero.
- *filiera*: rappresenta la parte terminale dell'estrusore. Attraverso di essa fluisce il materiale allo stato fuso per venire poi raffreddato allo scopo di consolidare la massa polimerica in una precisa forma.

Elemento fondamentale del sistema di estrusione è la vite, che assolve contemporaneamente a più funzioni: importante a riguardo è la geometria del suo profilo, che in maniera del tutto generale può essere suddivisa in tre zone, come delucidato in figura 3.15.

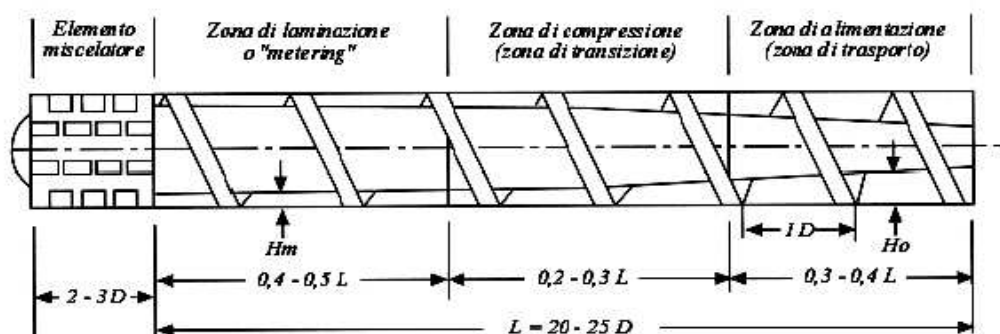


Figura 3.15 – Schema di un estrusore.

Nella zona di alimentazione il polimero è ancora solido e viene semplicemente trasportato verso la successiva zona di compressione o fusione: in questo settore, grazie alla sinergia delle resistenze elettriche e degli sforzi meccanici sviluppati sul polimero dal moto della vite, il materiale plastico giunge gradualmente a fusione. Una volta completata la fusione il polimero viene trasportato e lavorato attraverso la zona di laminazione o di trasporto fluido. Quest'ultimo settore è di fondamentale importanza per ottenere un'intima miscelazione ed omogeneizzazione del polimero.

Al fine di conseguire buoni esiti nella produzione dei materiali nano compositi a matrice polimerica è necessario modulare opportunamente la vite in base al polimero lavorato, introducendo sezioni diverse, più o meno aggressive nella trasmissione delle sollecitazioni del materiale, che permettano di regolarne la miscelazione. Una geometria della vite che permette un'elevata miscelazione e la trasmissione di elevati sforzi di taglio è quella sinistrorsa: il polimero fuso tende ad essere rimandato a monte del settore considerato (controcorrente), mentre il suo flusso netto verso la filiera avviene attraverso la luce fra cilindro e filetto della vite.

Esistono diverse tipologie di estrusori, ognuna delle quali si differenzia per numero delle viti, senso di rotazione e geometria delle viti. Queste si differenziano le une dalle altre in base alla geometria del loro profilo sia trasversale sia longitudinale; i parametri geometrici caratterizzanti una vite sono rappresentati graficamente di seguito.

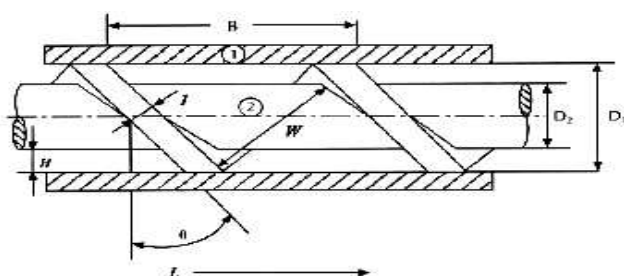


Figura 3.16 – Parametri geometrici caratteristici di una vite.

In figura 3.16 il sistema cilindro-vite è caratterizzato dai seguenti parametri: B , passo della vite; W , distanza fra le ali della filettatura; L , lunghezza totale dell'estrusore; H , luce fra cilindro e vite (profondità del canale); θ , angolo di inclinazione fra cilindro e filettatura; D_1 , diametro della vite (tip to tip) e D_2 , diametro d'origine.

Un parametro importante che caratterizza la vite di un estrusore è il numero di diametri (L/D), ossia il rapporto fra la lunghezza totale della vite L e il suo diametro esterno D_1 : questo parametro è una misura indicativa della capacità di lavorare e miscelare il materiale, inoltre fornisce informazioni sull'energia necessaria per la rotazione della vite (amperaggio): alti valori del rapporto indicano normalmente buone caratteristiche di miscelazione e buone capacità di fusione, spesso però associate ad alti valori di energia assorbita dalla macchina.

Altro fattore da tenere in considerazione in un sistema estrusore è il rapporto di compressione H_0/H_m fra la profondità del canale nella zona iniziale di alimentazione e quella nella zona finale di laminazione o trasporto fluido.

3.7.1 L'estrusore bivate co-rotante intermeshing

Per poter effettuare la miscelazione con additivi nanometrici, il tipo di estrusore più adatto è quello co-rotante intermeshing, molto impiegato tra gli estrusori bivate, assieme al contro-rotante intermeshing.

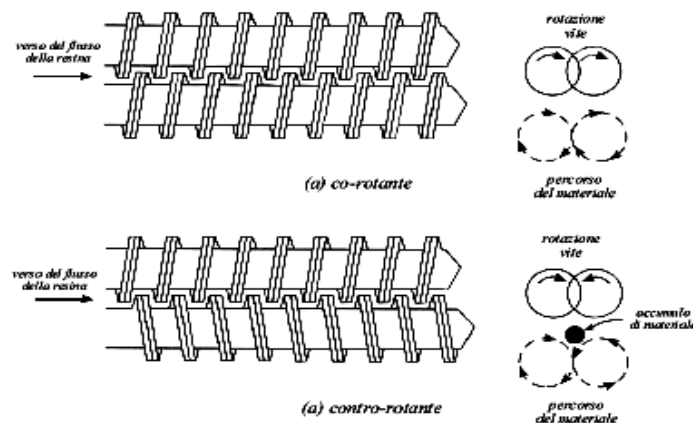


Figura 3.17 – Estrusori bivate co-rotante e contro-rotante.

In sistemi a vite co-rotante il materiale sviluppa un percorso a otto attorno alle viti stesse permettendo un elevato e continuo contatto con le pareti del cilindro e rendendo efficiente il riscaldamento per via termica. Invece, in sistemi a vite contro-rotante il materiale tende ad accumularsi nelle due zone di contatto, sopra e sotto, tra le viti stesse.

Tali ammassi vengono fatti avanzare lungo la vite per mezzo dell'azione delle ali di filettatura. Nella parte fra le due viti si ottengono valori di sforzo meccanico, agenti sul materiale, molto elevati, ma che non interessano tutto il materiale accumulatosi. L'effetto di sforzo di taglio complessivo è, pertanto, inferiore sia agli estrusori bivate co-rotanti sia ai monovite: la maggior parte del materiale non subisce nessuna azione meccanica e viene solo trasportata alla fine dell'estrusore. Tale sistema ha però il vantaggio, rispetto ad un co-rotante, di sviluppare un più efficiente pompaggio e quindi più alti volumi di materiale finale, indispensabile per alcune applicazioni in cui l'aspetto di buona miscelazione è secondario.

Un'ulteriore differenza fra estrusore bivate co-rotante e contro-rotante risiede nel tempo di residenza del polimero all'interno del sistema: il co-rotante è caratterizzato da una certa distribuzione di tale tempo, con code più lunghe ed altre più corte. In tal modo è possibile raggiungere un'ottima miscelazione (caratteristica adatta alla produzione di nanocompositi), ma se il polimero è termolabile si assiste ad una sua degradazione, facilitata anche dalla presenza di elevati sforzi di taglio. Per questo motivo, ad esempio il polivinilclouro (PVC), polimero termolabile per eccellenza, può essere lavorato solo ed esclusivamente con estrusori bivate contro-rotanti, che sono caratterizzati da tempi di residenza piuttosto bassi.

Da quanto detto si può capire che l'estrusore bi-vite co-rotante intermeshing sia il più idoneo alla sintesi di miscele polimero (nel nostro caso PET e LDPE) con nanocariche: permette il raggiungimento di elevati sforzi di taglio per cercare così di ottenere un'efficiente miscelazione, entrambi necessari per un'esfoliazione delle nanocariche e per una loro uniforme dispersione.

Capitolo 4

SEZIONE SPERIMENTALE

4.1 OBIETTIVI

L'obiettivo di questo lavoro di tesi è quello di ottenere delle fibre nanometriche con la tecnica del soprattutto sulla messa a punto di un processo e del suo progressivo miglioramento.

E' stato quindi condotto uno studio sull'impianto da utilizzare, sui materiali polimerici adatti, in particolare si sono scelti LDPE e PET perché il primo è apolare, il secondo polare; sono stati variati i parametri in gioco, in particolare le temperature della testa dell'estrusore, i giri vite, il voltaggio. Inoltre, dopo le prove con i polimeri puri, si è studiato l'effetto dell'aggiunta di alcune cariche: conduttive (nanotubi di carbonio, grafite) e plastificante.

4.2 FASI DELLA RICERCA

Il progetto di ricerca svolto si è sviluppato nei seguenti punti:

1. Approfondita ricerca bibliografica per l'analisi dello 'stato dell'arte' relativamente al melt-elettrospinning di polimeri. In questa fase sono stati esaminati diversi articoli sull'argomento, con lo scopo di ottenere una panoramica su questa tecnica, sia in termini generali, sia relativamente ai singoli polimeri.
2. Sviluppo e realizzazione dell'impianto pilota di melt-elettrospinning e reperimento delle materie prime necessarie agli esperimenti.
3. Studio sistematico dell'influenza dei parametri di processo e delle proprietà reologiche e dielettriche del polimero filato sulla qualità delle fibre ottenute mediante melt-elettrospinning. In particolare, le variabili coinvolte sono le seguenti:
 - MFI del polimero (nel caso del PE), che è stato variato mediante additivazione di un plastificante;

- temperatura della testa dell'estrusore;
- giri della vite dell'estrusore (portata);
- differenza di potenziale applicata tra testa dell'estrusore e collettore metallico;
- aggiunte proprietà elettriche del polimero (variate mediante additivazione con nanotubi di carbonio o grafite).

La distanza tra testa dell'estrusore e collettore metallico è invece stata tenuta fissa a 15 centimetri per tutti gli esperimenti

4.3 IMPIANTO PILOTA

La parte innovativa di questa ricerca è sicuramente da attribuirsi all'impianto, prima sviluppato e poi usato per le prove di melt-elettrospinning. Infatti la quasi totalità di lavori di studio su questa tecnica si basano sull'utilizzo di una siringa: si inserisce in essa il materiale su cui lavorare e lo si fa uscire, spingendolo col pistoncino, da un capillare sottile. Il polimero viene fuso per mezzo di un heater (che può trattarsi di un anello metallico ad esempio) e la filatura può iniziare. E' necessario anche un sensore termico che misuri, istante per istante, la variazione della temperatura del fuso, aspetto fondamentale di questa tecnica³⁻¹⁹.



Figura 4.1 – Struttura di melt-elettrospinning allestita in laboratorio.

In questo lavoro di tesi invece si è fatto ricorso all'accoppiata estrusore/collettore metallico (figura 4.1) per produrre le fibre. L'estrusore è stato adattato a questo scopo grazie alla messa a punto di una testa in ottone fornita di 10 fori con diametro molto piccolo, precisamente 0.3 mm: in questo modo il fuso esce già in fibre abbastanza sottili, che vengono poi ulteriormente assottigliati per azione dell'elevato campo elettrico applicato.

Come si può vedere nella figura 4.1, la struttura è costituita sostanzialmente dall'estrusore e dalla gabbia di Faraday, necessaria sia per questioni tecniche che questioni di sicurezza, all'interno della quale è posto il collettore.

Nelle immagini seguenti²³ viene riportato il disegno della gabbia e del collettore:

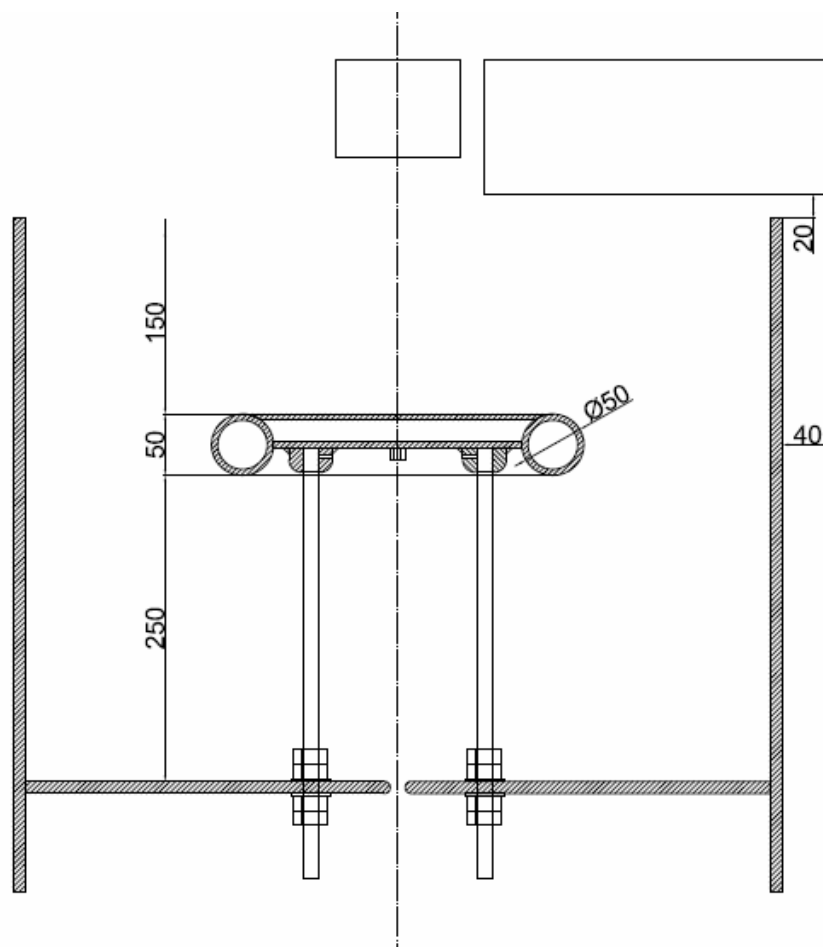


Figura 4.2 – Dimensionamento gabbia: vista laterale.

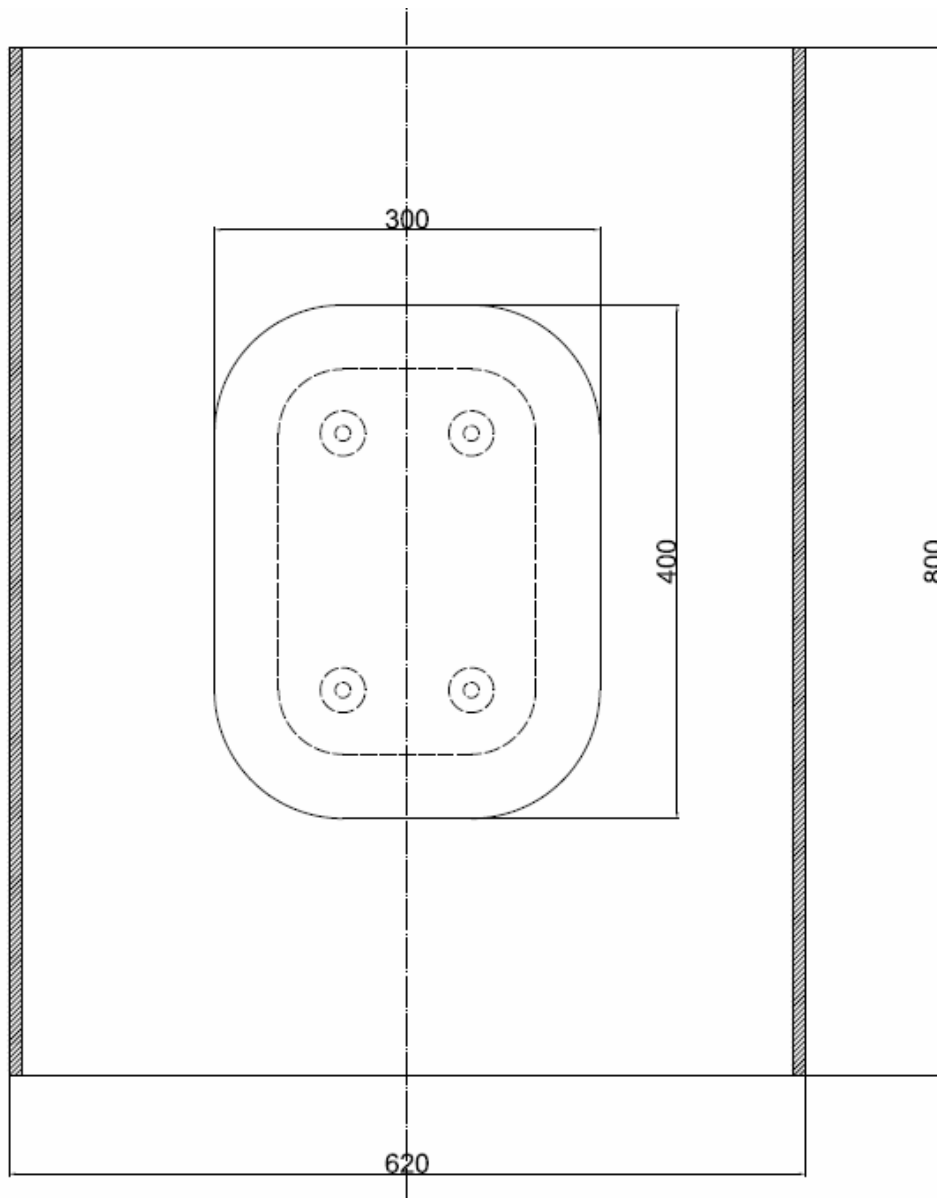


Figura 4.3 – Dimensionamento gabbia: vista dall'alto.

I motivi “tecnici” per cui si è stata sviluppata la gabbia sono legati all’ottenimento di un campo elettrico il più uniforme possibile tra i due elettrodi (la testa dell’estrusore e il collettore). Allo scopo si sono utilizzate delle simulazioni numeriche di campo, al fine di evidenziare eventuali problemi. I risultati ottenuti sono i seguenti:

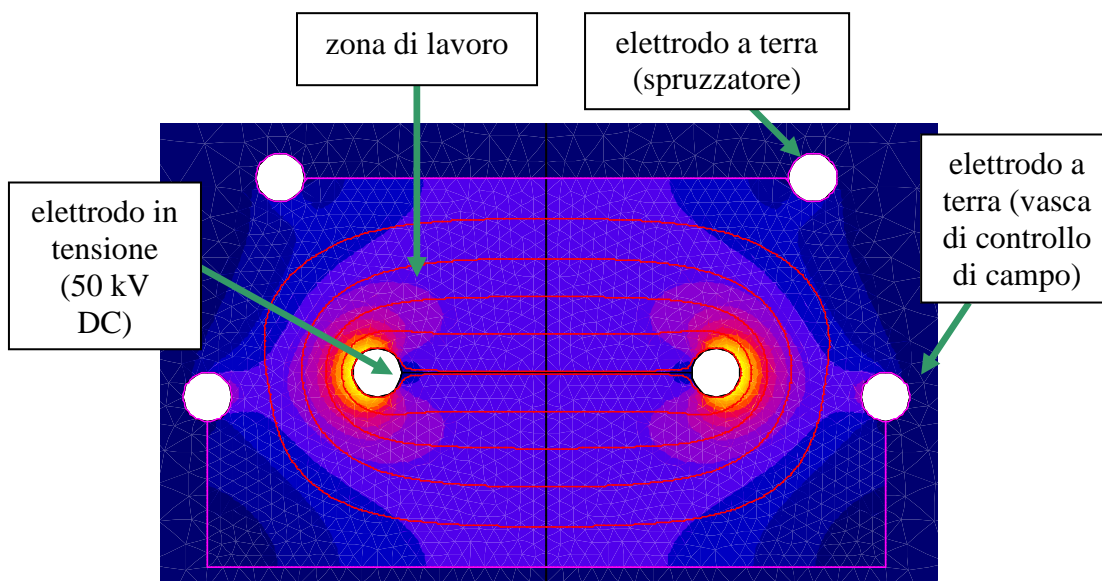


Figura 4.4 – Simulazione di campo a 50 kV DC.

Come si può vedere dall'immagine 4.4, mediante l'utilizzo della gabbia sopra riportata, nella zona di lavoro tra i due elettrodi il campo è pressoché uniforme e la distribuzione di tensione lineare. I campi elettrici risultano accettabili e al di sotto della soglia di ionizzazione dell'aria (nessuna formazione di ozono e /o scarica del sistema).

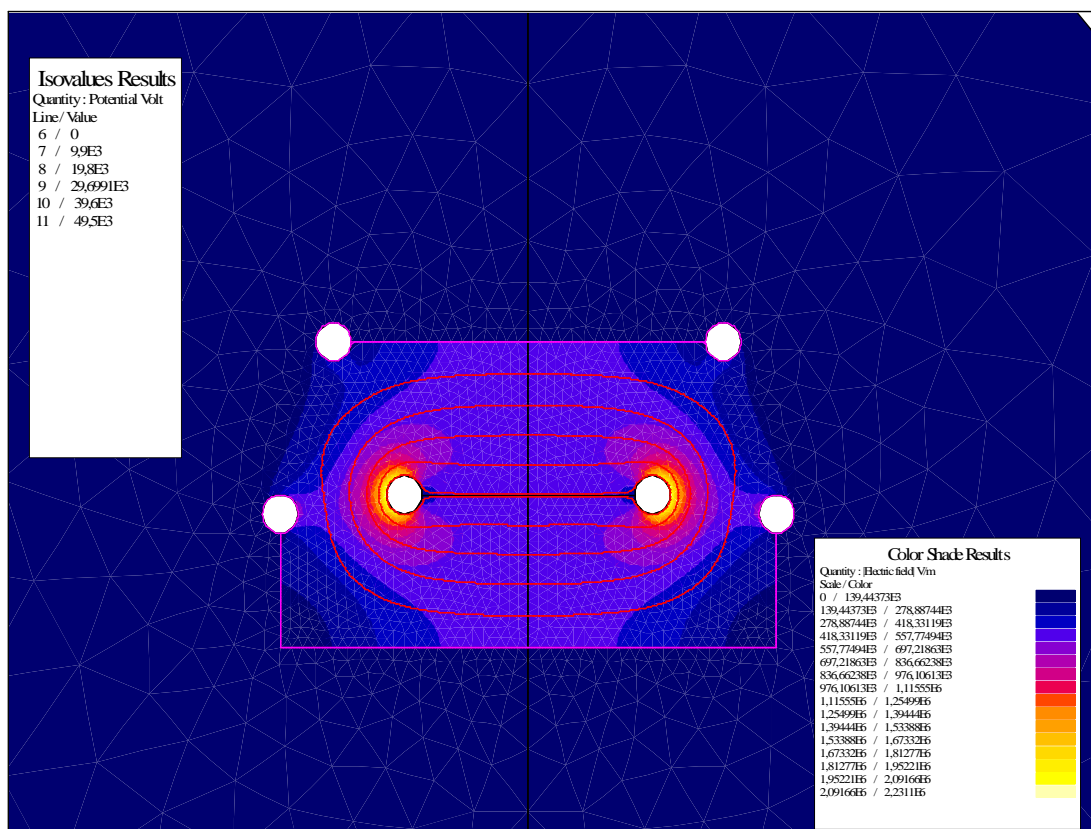


Figura 4.5 – Simulazione di campo, che evidenzia anche il campo presente all'esterno della gabbia.

L'immagine 4.5 evidenzia che il campo esterno allo spazio tra i due elettrodi è praticamente nullo con probabilità inconsistente di ionizzazione o scariche spurie (nessun pericolo per gli operatori).

All'interno della gabbia è presente il collettore metallico di alluminio, unica parte del complesso collegato direttamente al generatore (e quindi quella che si trova ad un potenziale diverso rispetto alla zona dei fori che è messa a terra). Il resto della struttura è collegata a massa con opportuni fili metallici.

Il collettore (figure 4.6 e 4.7) è stato posto parallelamente al suolo e perpendicolarmente alla direzione di uscita del fuso, ad una distanza, tenuta fissa durante tutte le prove, di 15 centimetri.



Figura 4.6 – Testa dell'estrusore e collettore metallico.

Le fibre uscenti dalla testa e stirate dal campo vanno a stendersi su un nastro di PET che viene fatto scorrere man mano durante la prova per mezzo di un rotolo inserito in una delle sbarre della gabbia di Faraday, così da poter avere una deposizione continua di fibre sul tessuto.



Figura 4.7 – Collettore metallico a cui viene applicato il voltaggio.

Per quanto riguarda il generatore di corrente, esso è un modello della Gamma High Voltage che può operare fino a 100 kV; l'elettrodo a terra del generatore è collegato alla testa dell'estrusore, mentre l'elettrodo a polarità negativa è collegata al piatto in alluminio.



Figura 4.8 – Generatore di corrente utilizzato per le prove.

4.3.1 Estrusore

L'estrusore è un monolite, modello PolyLab System della HAAKE, con raffreddamento ad aria e acqua, a cui è collegato un computer con il quale si possono impostare le condizioni di lavoro.

E' principalmente un reometro torsionale con il quale si possono effettuare anche delle misure di viscosità. Il motore ha una potenza di 7.5 kW, la velocità può variare da 2 a 200 giri al minuto, il momento torcente da 0 a 300 Nm.

Esso è diviso in quattro zone che possono essere poste a diverse temperature: la tramoggia, la testa e le due parti intermedie. In tramoggia si imposta una temperatura un po' inferiore a quella di fusione del polimero, cosicché la vite riesca a portarlo facilmente avanti: se il materiale fosse già liquido faticherebbe ad avanzare verso la testa. La fusione avviene nelle due zone intermedie e il polimero arriva sufficientemente fluido al livello della testa per poter fuoriuscire dai fori.

La prima zona è molto delicata in quanto in essa vengono inseriti i pellets di polimero che, pian piano, vengono spinti avanti: la temperatura da impostare deve essere un giusto compromesso per ottenere sia il rammollimento del materiale, di modo che la vite non abbia difficoltà a portarlo avanti, sia una viscosità sufficiente per la spinta della vite.

Nell'ultima zona la temperatura va ben oltre quella di fusione del materiale ma non deve raggiungere la temperatura di degradazione del polimero, alla quale si formerebbero residui carboniosi che ostruirebbero i fori. Per alcuni polimeri, in particolare PET e nylon, bisogna considerare anche un altro problema: al di sopra di una certa temperatura, minore di quella di

degradazione, il materiale diventa improvvisamente molto fluido, uscendo in modo troppo irregolare dai fori, e rendendo poco attendibili le prove.

4.4 MATERIALI UTILIZZATI

Il lavoro è stato portato avanti parallelamente con due tipi di polimeri principali, un polietilene a bassa densità e molto fluido (affinity) (§ 2.1.4) e un polietilene tereftalato (§ 2.2.4). L'intenzione era quella di analizzare gli effetti dei diversi parametri di processo su un polimero apolare (l'LDPE) caratterizzata da una ridottissimo peso molecolare e su uno polare (PET).

Ai polimeri di base si sono poi aggiunti degli additivi, con l'intenzione di aumentarne le proprietà elettriche e rendere più semplice la filatura: in particolare si è lavorato con nanotubi di carbonio (§ 2.3.4.6), in quantità dallo 0.5% all'8%, e grafite (§ 2.3.5.4), in quantità dal 2% al 30%.

Si è inoltre utilizzato un plastificante, l'Hexamoll[®] Dinch (§ 2.4.4), per aumentarla fluidità delle miscele affinity/CNT, in concentrazione del 20 wt%.

4.5 PREPARAZIONE DELLE MISCELE POLIMERICHE

Per quanto riguarda affinity e PET, essi sono stati forniti in pellets, quindi erano pronti all'uso nell'estrusore monovite.

Le miscele con grafite o nanotubi, invece, sono state prodotte grazie all'estrusore bivate presente in laboratorio: si mescolavano manualmente, agitandoli in un contenitore, il polimero di base (in pellets) e la polvere (CNT o grafite), per poi inserirli nella tramoggia ed ottenere la compoundazione. Il plastificante è stato aggiunto alle miscele (o al polimero puro) per mezzo del plastografo Brabender[®], da cui si otteneva una quantità sufficiente di materiale per l'estrusione.

4.6 PROVE DI LABORATORIO

Gli esperimenti sono stati effettuati secondo un rigoroso ordine per poter confrontare con chiarezza i risultati man mano ottenuti.

Innanzitutto sono stati caratterizzati i polimeri, sia quelli puri sia le miscele con gli additivi, per mezzo del misuratore dielettrico DEA per valutarne le proprietà dielettriche e in particolare la resistività: si ritiene infatti che una diminuzione della resistività dei polimeri possa portare vantaggi durante il processo di melt-elettrospinning a seguito di una maggiore forza di stiro esercitata dal campo elettrico. Si è inoltre valutata, per alcuni dei polimeri preparati, anche la viscosità mediante misure di melt flow index.

Successivamente si è passati a lavorare con l'impianto pilota sviluppato per valutare l'effetto delle proprietà del polimero e delle diverse condizioni operative sul diametro medio delle fibre ottenute.

I parametri operativi modificati sono:

- temperatura della testa dell'estrusore, mentre per ogni tipo di polimero sono state mantenute costanti le temperature nelle altre tre zone del monovite;
- portata del fuso, in termini di giri per minuto della vite dell'estrusore;
- voltaggio applicato al collettore metallico per mezzo del generatore di corrente;

E' stato invece mantenuta costante per tutte le prove la distanza tra testa dell'estrusore e collettore metallico, ad un valore di 15 centimetri.

Successivamente, dopo aver ottenuto le fibre con il melt-elettrospinning, si è proceduto con la raccolta dei campioni (solitamente due/tre provini per ogni tipo di prova) per l'analisi al microscopio SEM in modo da valutare il diametro medio delle fibre e la loro omogeneità.

4.7 RISULTATI OTTENUTI: AFFINITY LDPE

4.7.1 Caratterizzazione

4.7.1.1 Temperatura di fusione

E' stata effettuata una prova con la DSC (trattamento heat/cool/heat di cui viene riportato il terzo ciclo) per scegliere la temperatura alla quale processare l'affinity, e qui viene riportato il grafico:

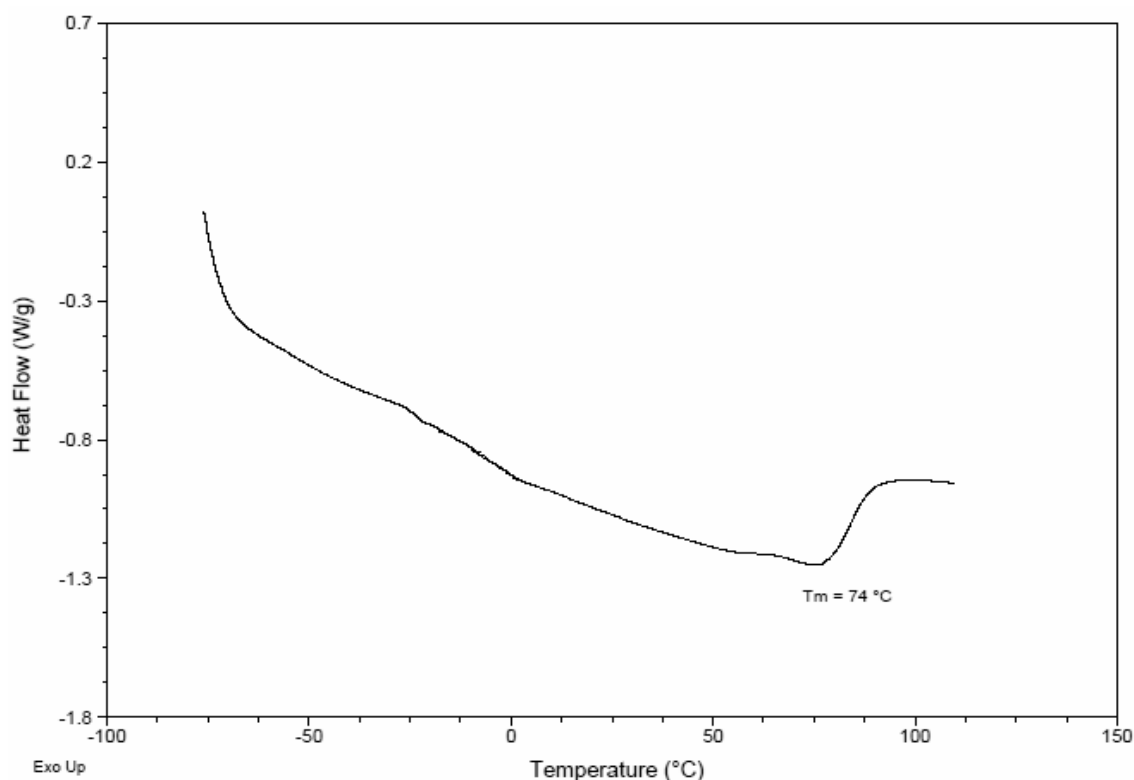


Figura 4.9 – DSC dell'affinity GA 1950.

Notiamo che la fusione è completa a 74 °C: per la temperatura della testa dell'estrusore si è scelto quindi di partire dagli 80 °C.

4.7.1.2 Analisi dielettrica

I provini necessari alla caratterizzazione DEA sono stati ottenuti mediante stampaggio a compressione.

Per quanto riguarda le condizioni di prova, l'LDPE è stato portato ad una temperatura di 50 °C, partendo da quella ambiente, con una velocità di riscaldamento di 1 °C/min, mantenendo costante la frequenza ad 1 Hz. Per comprimere i provini è stato necessario applicare una forza di 300 N che, sollecitando omogeneamente tutto il campione, non ha creato difficoltà nella misura o rotture fragili.

Graficando il fattore di perdita contro la temperatura, si è potuto notare a quali concentrazioni di additivi i valori di queste grandezze variano significativamente.

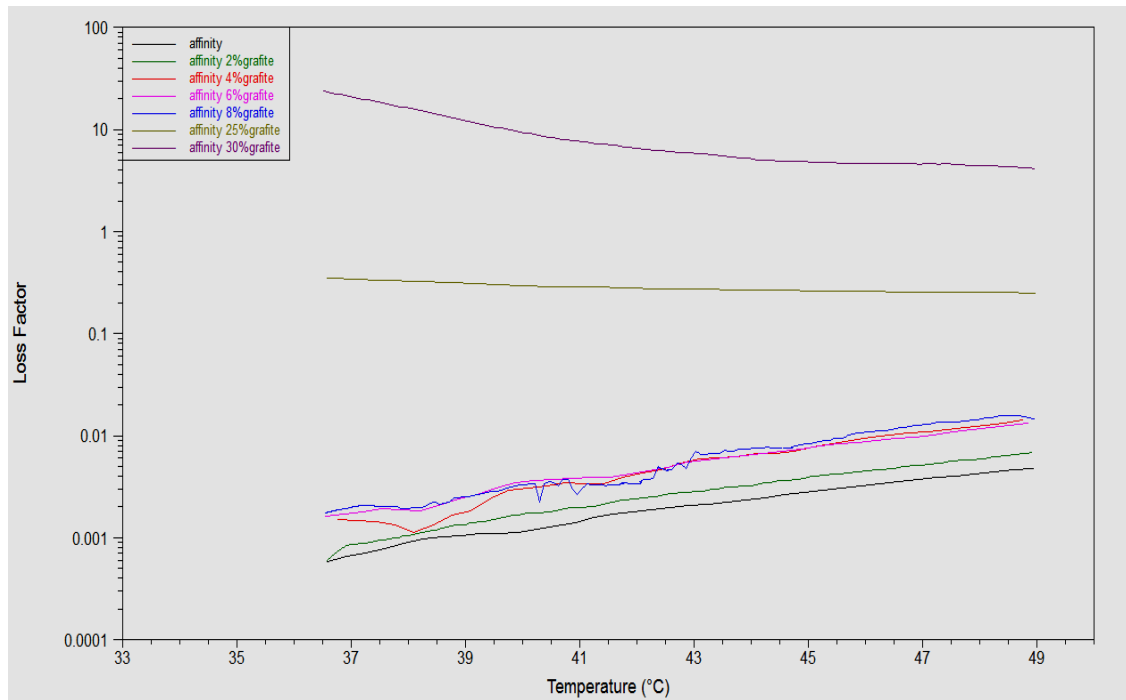


Figura 4.10 – Variazione del loss factor con la temperatura per le miscele affinity/grafite.

Dalla figura 4.10 si nota che i valori del loss factor sono compresi tra due ordini di grandezza a partire dall'affinity puro fino ad arrivare all'8% in peso di grafite. La percolazione, ossia l'aumento significativo del loss factor, avviene per contenuti del 25%, con un aumento di tre ordini di grandezza, e un altro salto notevole è evidenziabile al 30% di grafite, per cui il loss factor aumenta di un ulteriore ordine di grandezza.

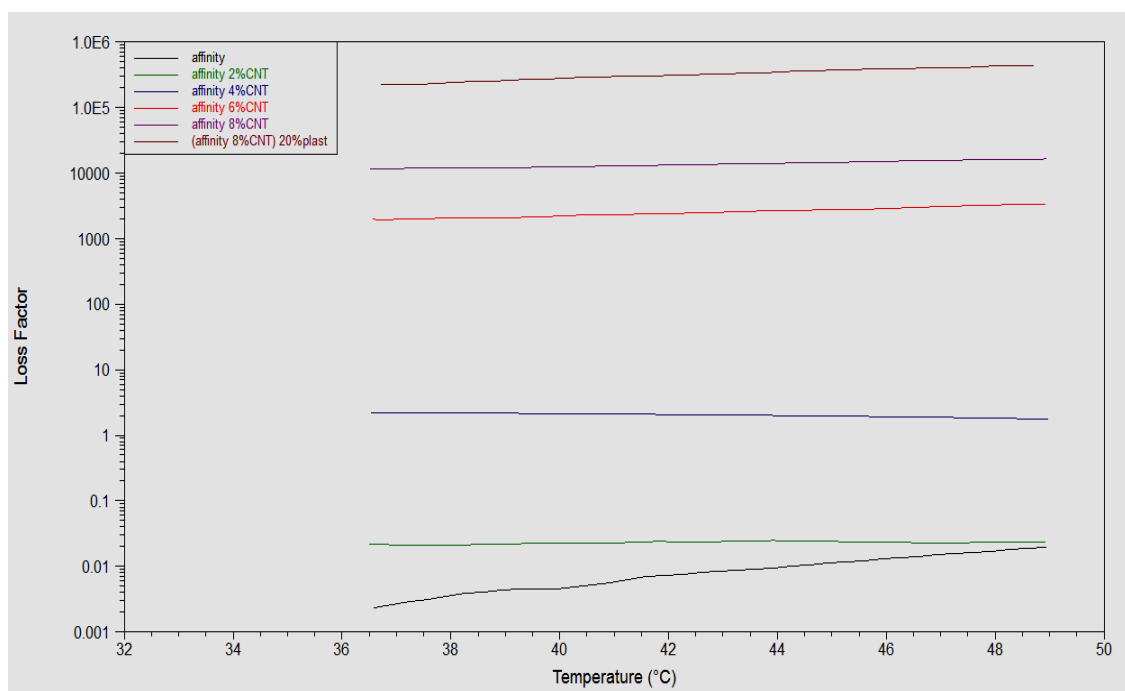


Figura 4.11 – Variazione del loss factor con la temperatura per le miscele affinity/CNT.

In questo grafico (figura 4.11) si nota che tra affinity puro e affinity con il 2% di nanotubi non c'è molta differenza. La percolazione è evidente al 4%; un salto ancora maggiore avviene al 6% di CNT, e il loss factor aumenta ancora all'8% fino a raggiungere valori di 10000. Il loss factor con la miscela con l'8% di CNT e il plastificante (20% in peso sul totale) è ancora maggiore, probabilmente perché il plastificante permette di disperdere in modo ottimale i nanotubi nella matrice polimerica accentuandone l'effetto migliorativo sulle proprietà elettriche.

Successivamente sono stati calcolati i valori di conducibilità elettrica σ al variare della temperatura applicando le formule seguenti:

$$\varepsilon'' = \frac{1}{\rho 2\pi f \varepsilon_0} \quad (4.1)$$

$$\frac{1}{\rho} = \sigma \quad (4.2)$$

$$\sigma = \varepsilon'' 2\pi f \varepsilon_0 \quad (4.3)$$

dove:

σ = conducibilità

ρ = resistività

f = frequenza (Hz), che vale 1 Hz per tutte le prove fatte

ε_0 = permittività assoluta nel vuoto (8.85×10^{-12} F/m)

I grafici ottenuti sono qui riportati:

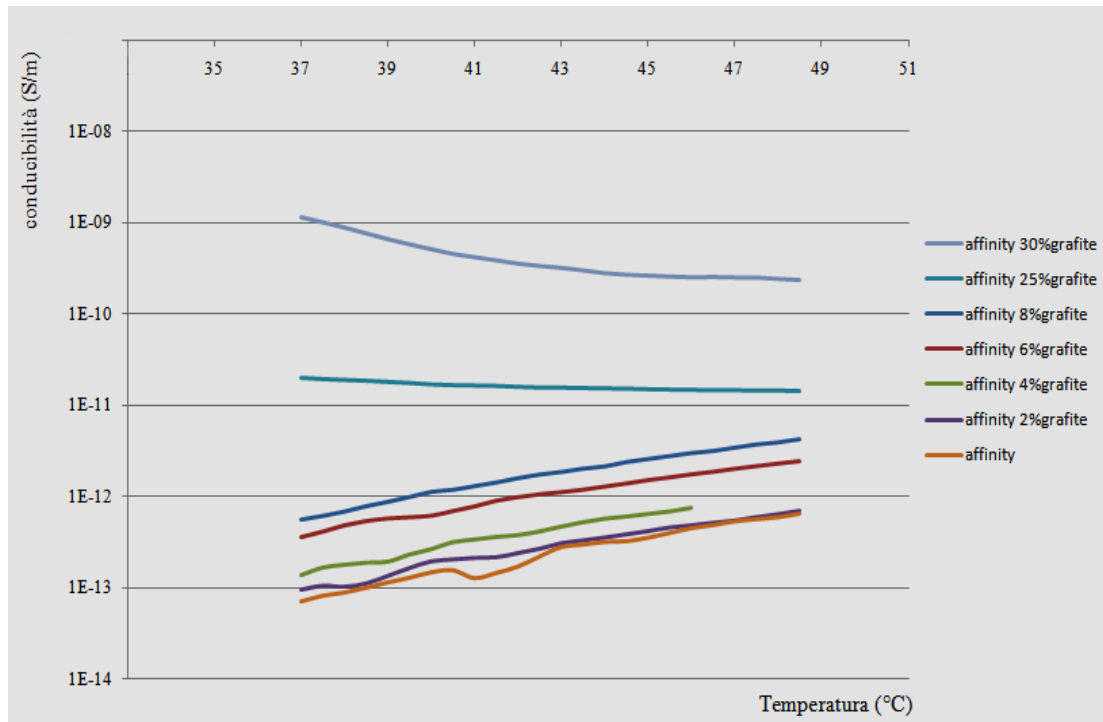


Figura 4.12 – Variazione della conducibilità elettrica con la temperatura per le miscele affinity/grafite.

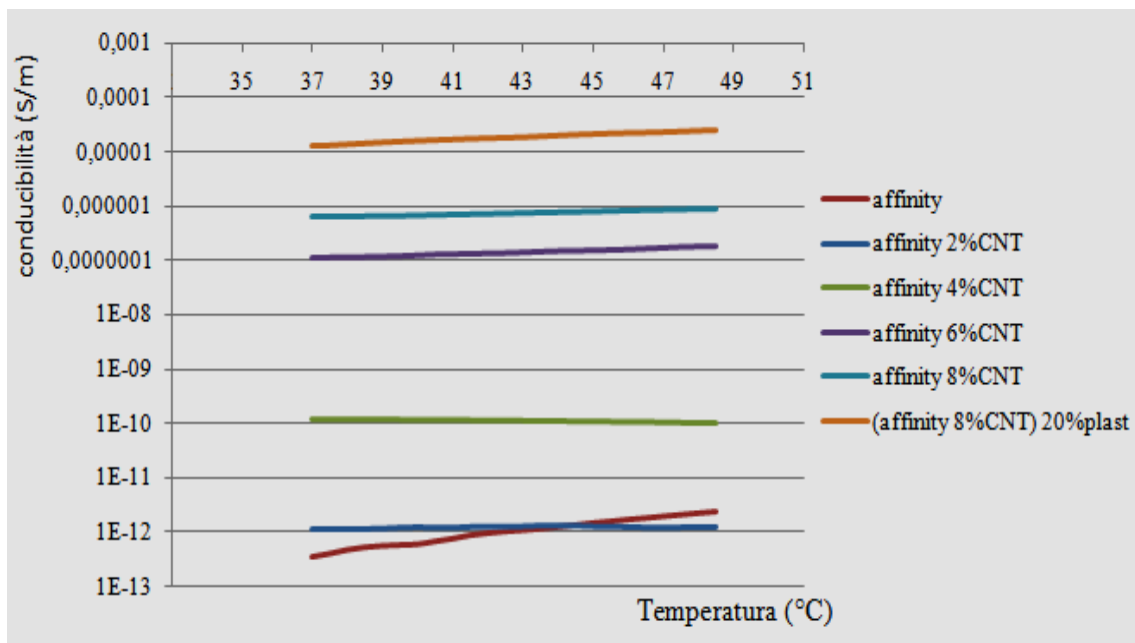


Figura 4.13 – Variazione della conducibilità elettrica con la temperatura per le miscele affinity/CNT.

4.7.1.3 Melt flow index

L'effetto dell'additivazione di nano tubi, grafite e plastificante sulla viscosità del polimero è stato analizzato mediante melt flow index (MFI). I vari provini sono stati scaldati a 190 °C ed è stato posto, sopra il pistoncino, un peso di 2.16 kg e le misure sono state effettuate secondo la norma ISO 1133:2001.

Il MFI è un indice fondamentale per calcolare la fluidità, e quindi la processabilità di un polimero olefinico. In particolare si è rivelato importante per l'affinity LDPE, dal momento che il polimero puro era molto fluido, mentre le miscele con gli additivi, soprattutto con i CNT, molto viscosi: era quindi necessario un approfondimento della questione.

Vengono esposti nella seguente tabella i valori di MFI:

Composizione	MFI (g/10 min)
affinity	498.3±19
affinity (80%) + plastificante (20%)	1137.7±64.8
affinity (98%) + CNT (2%)	198±12.3
affinity (96%) + CNT (4%)	27.3±3.2
affinity (94%) + CNT (6%)	4.1±0.3
affinity (92%) + CNT (8%)	0.5±0.1
(affinity (92%) + CNT (8%)) (80%) + plastificante (20%)	5.97±0.2
affinity (98%) + grafite (2%)	416±7
affinity (96%) + grafite (4%)	394±16
affinity (94%) + grafite (6%)	362.3±9.6
affinity (92%) + grafite (8%)	323.7±9.6
affinity (75%) + grafite (25%)	238.3±8.5
affinity (70%) + grafite (30%)	190±8.2

Tabella 4.1 – MFI delle miscele con l'affinity (NB: le percentuali si riferiscono ai pesi).

Possiamo notare dalla tabella 4.1 come l'affinity puro sia estremamente fluido; il suo MFI viene praticamente raddoppiato con il 20% di plastificante, mentre si riduce drasticamente se vengono aggiunti i nanotubi di carbonio, fino a diventare minore di 1 (0.5) con l'8% ponderale di CNT. La grafite rende anch'essa più viscoso il materiale, ma in modo notevolmente più limitato, rendendone quindi possibile il processamento anche ad alte percentuali (con il 30% in peso di grafite il MFI è poco sotto i 200 g/10 min).

4.7.2 Studio dei parametri

4.7.2.1 Effetto della temperatura

Per quanto riguarda l'affinity, la sua temperatura di fusione è attorno ai 70 °C, quindi molto bassa: questo fatto ha limitato la possibilità di variare eccessivamente il ΔT , a causa della

possibile degradazione dell'LDPE. Oltretutto si è notato che, oltre i 100 °C, in particolare da 110 °C, il polimero, molto fluido, tendeva ad uscire dai fori della testa in modo molto irregolare, a gocce, e quindi risultava impossibile ottenere una portata costante e uniforme. Pertanto, sono state fatte delle prove con la testa a 80 °C e a 100 °C. Come risulta dalle caratterizzazioni morfologiche, le differenze tra i diametri delle fibre nelle due condizioni, a parità di portata e di campo applicato, non sono degne di nota. L'affinity, quindi pur uscendo in modo uniforme dai fori per la sua altissima fluidità, non possiede gruppi polari e quindi non sente il campo di corrente applicato con il generatore. Le fibre, quindi, non risentano dell'azione di stiro del campo elettrico, e presentano diametri ben oltre il livello sub-micrometrico ricercato in questo lavoro di tesi.

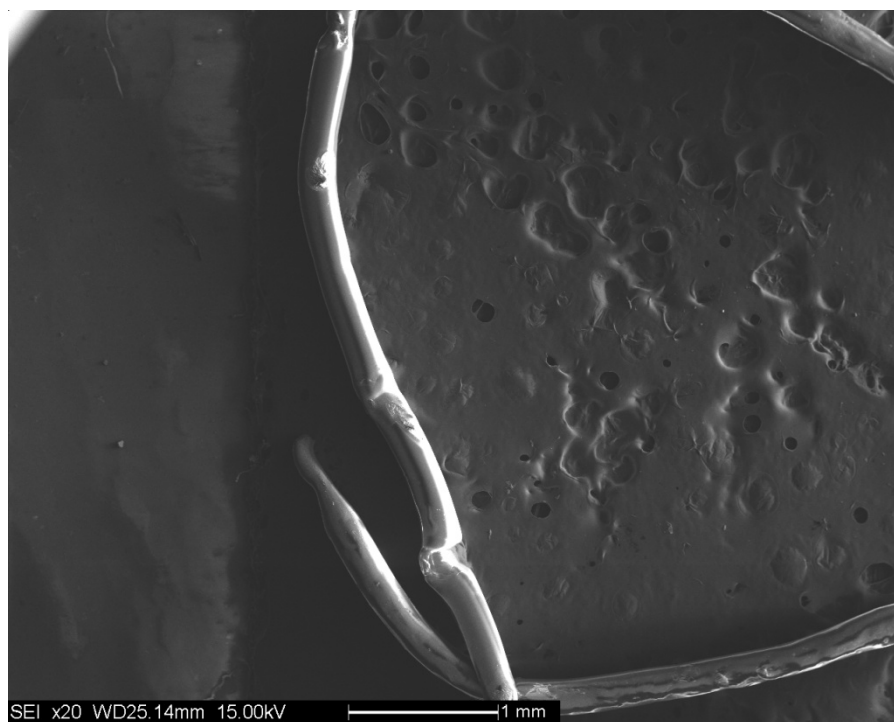


Figura 4.14 – Fibre di affinity (100 °C/ 70 kV/ 20 rpm).

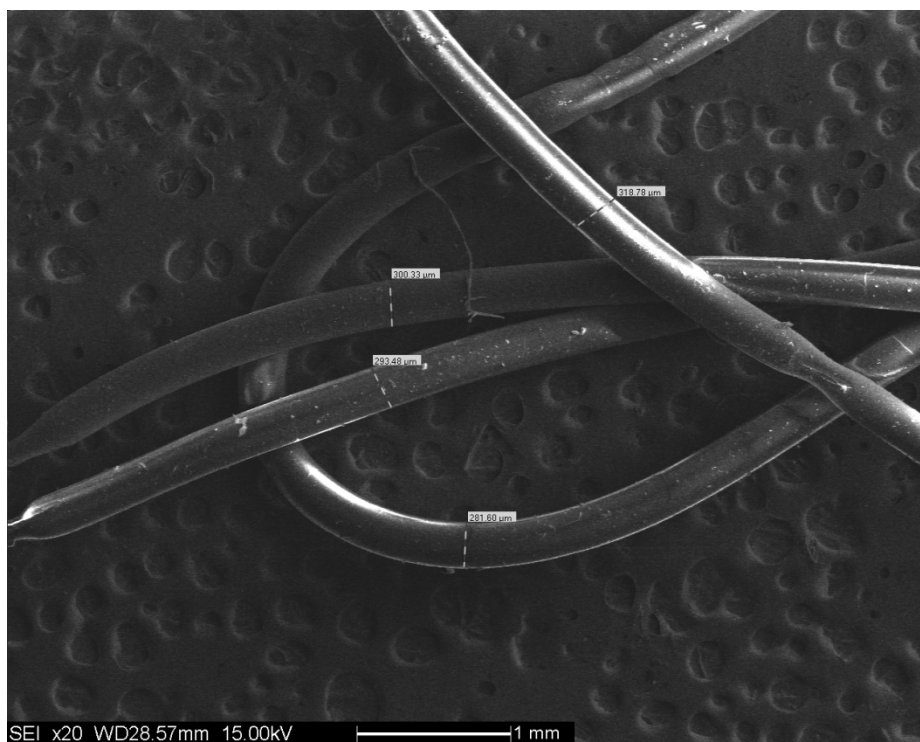


Figura 4.15 – Fibre di affinity (80 °C/ 70 kV/ 20 rpm).

Un piccolo miglioramento, a favore della temperatura più alta, è presente, ma talmente limitato da risultare poco significativo.

Composizione	Temperatura (°C)	Portata (rpm)	Voltaggio (V)	Diametro medio (μ)
affinity	80	20	70	298.5±15.5
affinity	100	20	70	220±10

Tabella 4.2 – Diametro medio fibre di affinity: effetto della temperatura.

4.7.2.2 Effetto della portata

Altro parametro studiato è stato la portata, che nell'estrusore viene regolato variando i giri al minuto della vite. Le prove con l'affinity sono state effettuate a 5, 10 e 20 rpm per osservare la variazione dei diametri in queste tre differenti condizioni, mantenendo costanti gli altri parametri. Vediamo le immagini al SEM:

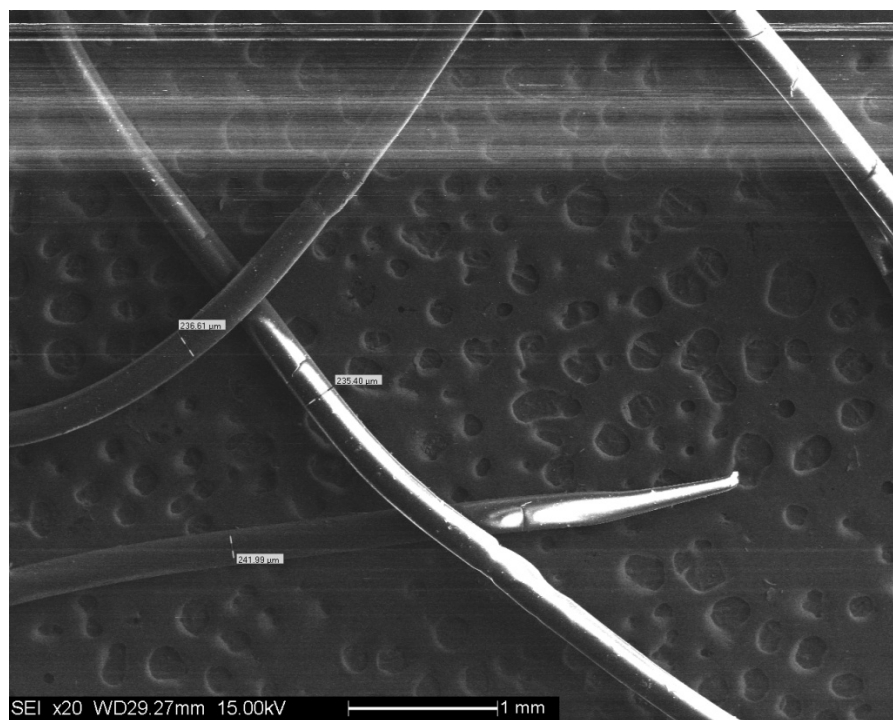


Figura 4.16 - Fibre di affinity (100 °C/ 70 kV / 5 rpm).

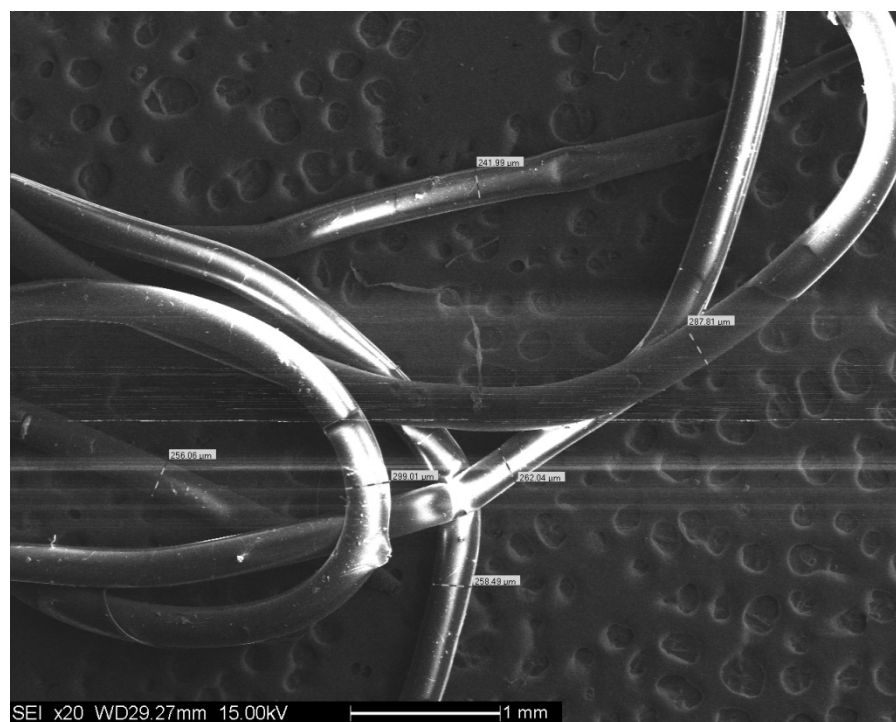


Figura 4.17 - Fibre di affinity (100 °C/ 70 kV / 10 rpm).

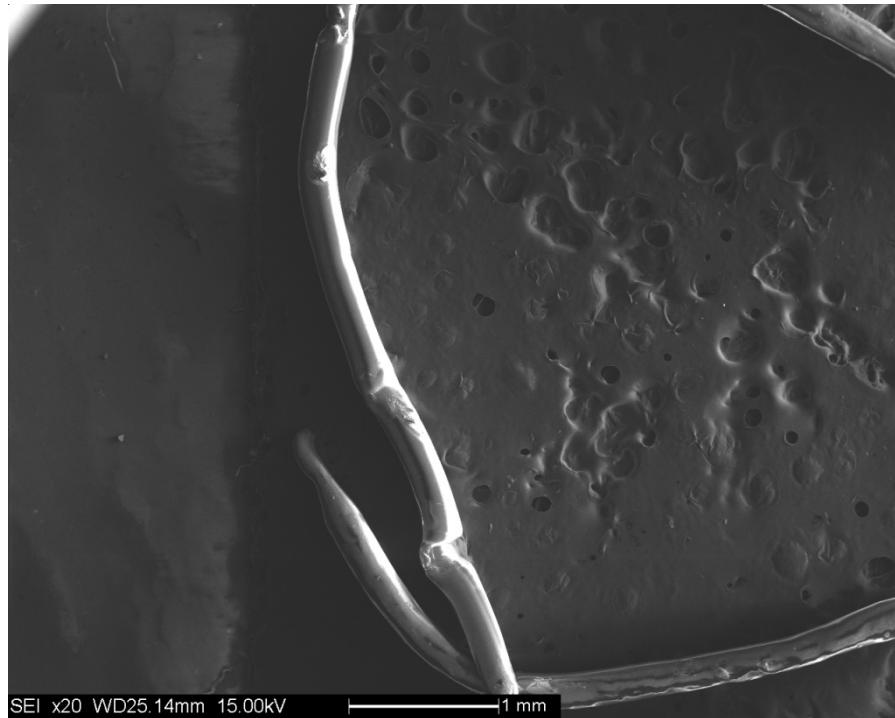


Figura 4.18 - Fibre di affinity (100 °C/ 70 kV / 20 rpm).

Come si può notare, in tutte e tre le foto i diametri vanno oltre i 200 micron, quindi è evidente che, con la variazione della portata, il materiale non risente di un effetto migliorativo.

Composizione	Temperatura (°C)	Portata (rpm)	Vtaggio (V)	Diametro medio (μ)
affinity	100	5	70	238±3.6
affinity	100	10	70	269.4±23.5
affinity	100	20	70	220±10

Tabella 4.3 – Diametro medio fibre di affinity: effetto della portata.

4.7.2.3 Effetto del vtaggio

Ultimo parametro di processo considerato è il vtaggio applicato. Sono stati effettuati delle prove 40, 60 e 70 kV; un vtaggio maggiore, ad esempio 90 kV, creava instabilità nel sistema e portava a scariche dovute alla ionizzazione dell'aria. . Alcune delle immagini SEM dei campioni ottenuti sono riportati nel seguito.

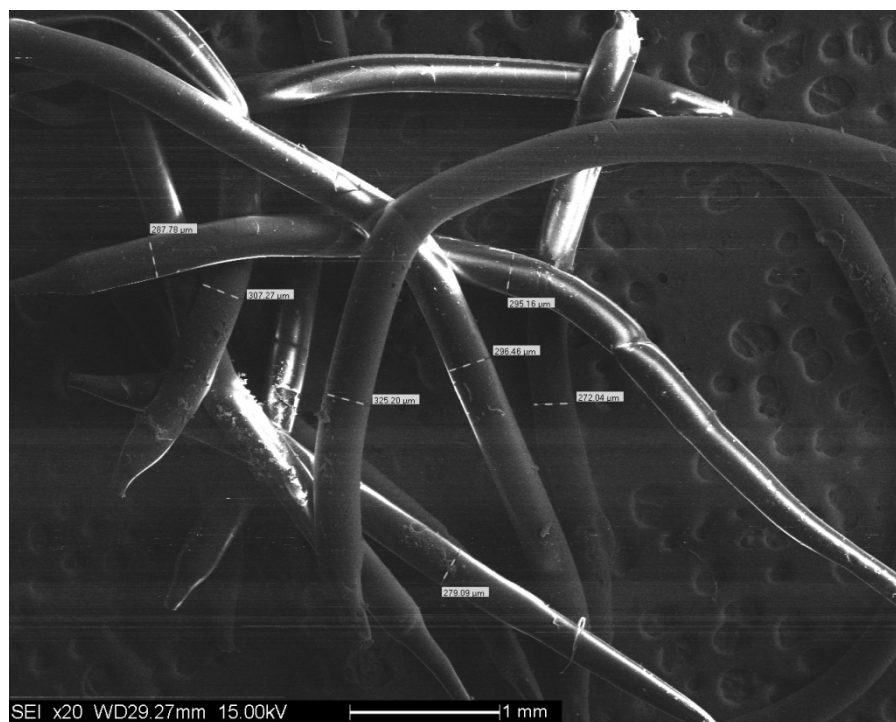


Figura 4.19 - Fibre di affinity (100 °C/ 40 kV / 10 rpm).

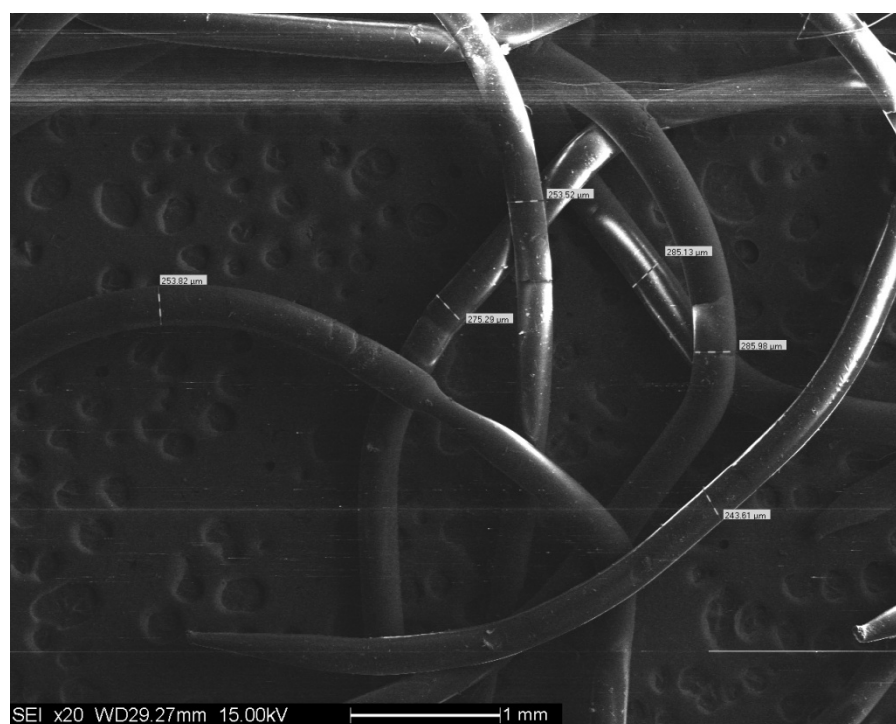


Figura 4.20 - Fibre di affinity (100 °C/ 60 kV / 10 rpm).

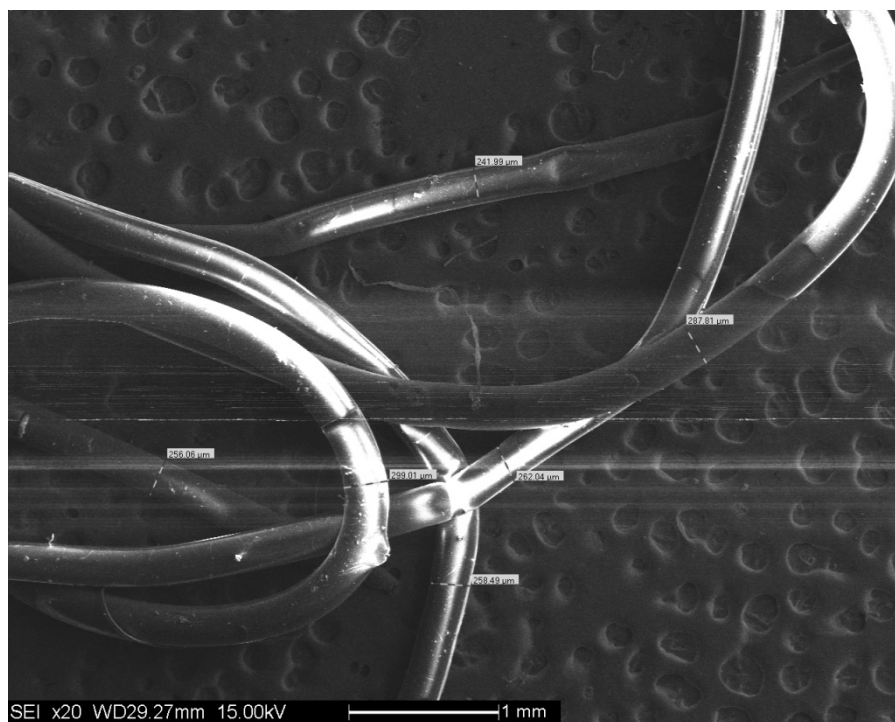


Figura 4.21 – Fibre di affinity (100 °C/ 70 kV / 10 rpm).

Anche in questo caso, come per la portata, l'aumento del voltaggio non produce benefici sul diametro delle fibre, che rimane in un range tra 200 μm e più di 300 μm .

Composizione	Temperatura (°C)	Portata (rpm)	Voltaggio (V)	Diametro medio (μ)
affinity	100	10	40	293.59 \pm 20.5
affinity	100	10	60	266.22 \pm 18.2
affinity	100	10	70	220 \pm 10

Tabella 4.4 – Diametro medio fibre di affinity: effetto del voltaggio.

4.7.2.4 Effetto della percentuale di grafite

Come primo additivo è stata utilizzata della grafite in polvere: essa ha la capacità di aumentare la conduttività elettrica del materiale a cui viene aggiunta. L'obiettivo era quello appunto di diminuire la resistività dell'LDPE di modo che il polimero potesse risentire maggiormente dell'effetto stirante dovuto al campo elettrico applicato ed essere filato adeguatamente. Inoltre bisognava prestare attenzione a non creare il problema opposto, ovvero rendere conduttore (come un metallo, ad esempio) il materiale, perché, in questo caso, avverrebbe la scarica con conseguente impossibilità di generare una differenza di potenziale e quindi un campo elettrico.

Le prove con l'LDPE sono state fatte, sulla base delle analisi al DEA, al 25% e al 30% di grafite, in quanto una quantità minore di additivo non modifica le caratteristiche elettriche del materiale di base.

Qui di seguito vengono riportate alcune delle immagini SEM delle prove con la miscela affinity (75%) + grafite (25%):

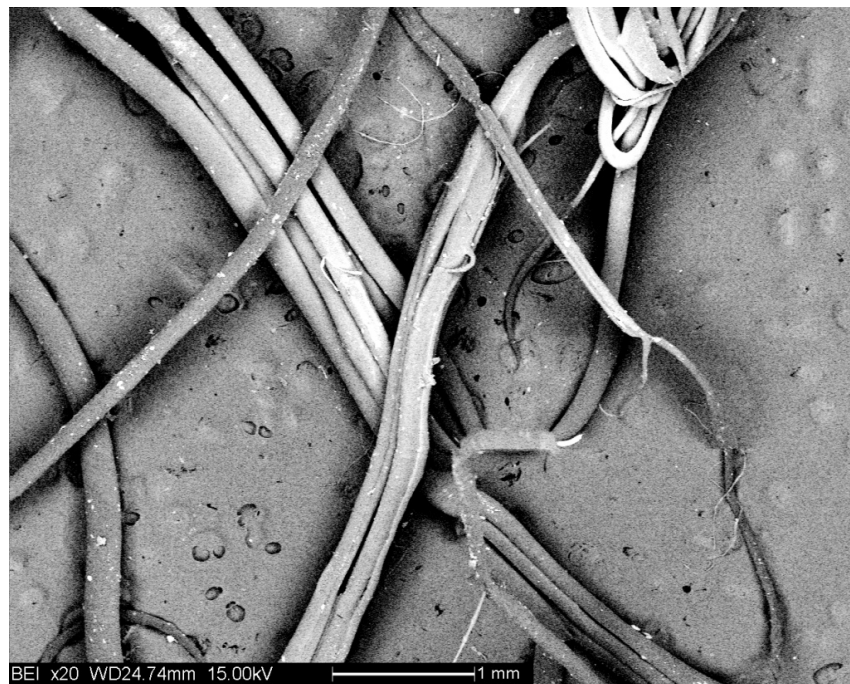


Figura 4.22 – Fibre di affinity + 25% grafite (100 °C / 70 kV / 20 rpm).

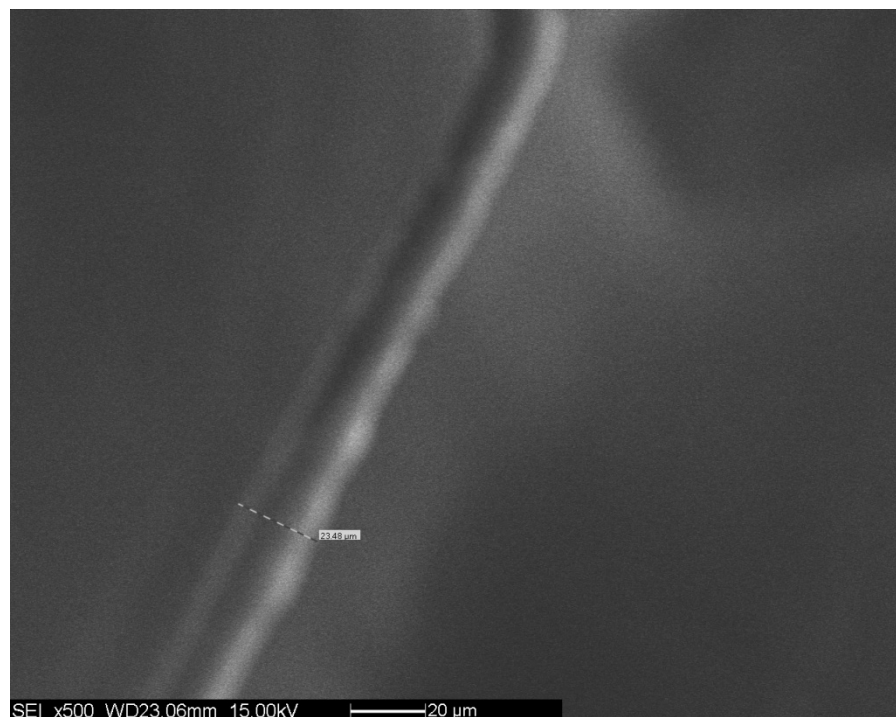


Figura 4.23 – Fibre di affinity + 25% grafite (100 °C / 70 kV / 20 rpm), particolare.

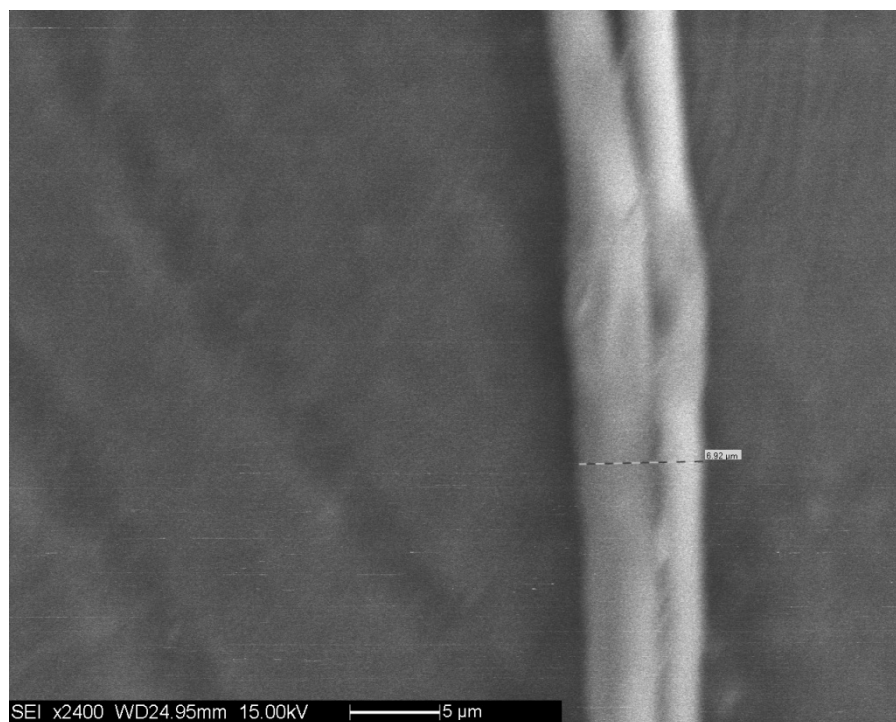


Figura 4.24 – Fibre di affinity + 25% grafite (100 °C / 70 kV / 20 rpm), particolare.

Nella prima foto (figura 4.22) si possono osservare fibre decisamente più sottili di quelle ottenute senza grafite, anche se manca l'omogeneità.

Nelle altre due foto (figure 4.23 e 4.24) sono riportati due particolari, in cui si notano due fibre tra le più fini dello stesso campione, una sui 23 μm e l'altra poco sopra i 6 μm: la diversità tra il diametro delle fibre (in particolare tra queste due e quelle della prima foto) è apprezzabile quindi molto elevata. D'altra parte la diminuzione di resistività del polimero ha permesso di ottenere, seppur poche, fibre di diametro nettamente inferiore rispetto al polimero non caricato.

Successivamente vengono mostrate le foto che si riferiscono alle prove con l'LDPE e il 30% di grafite:

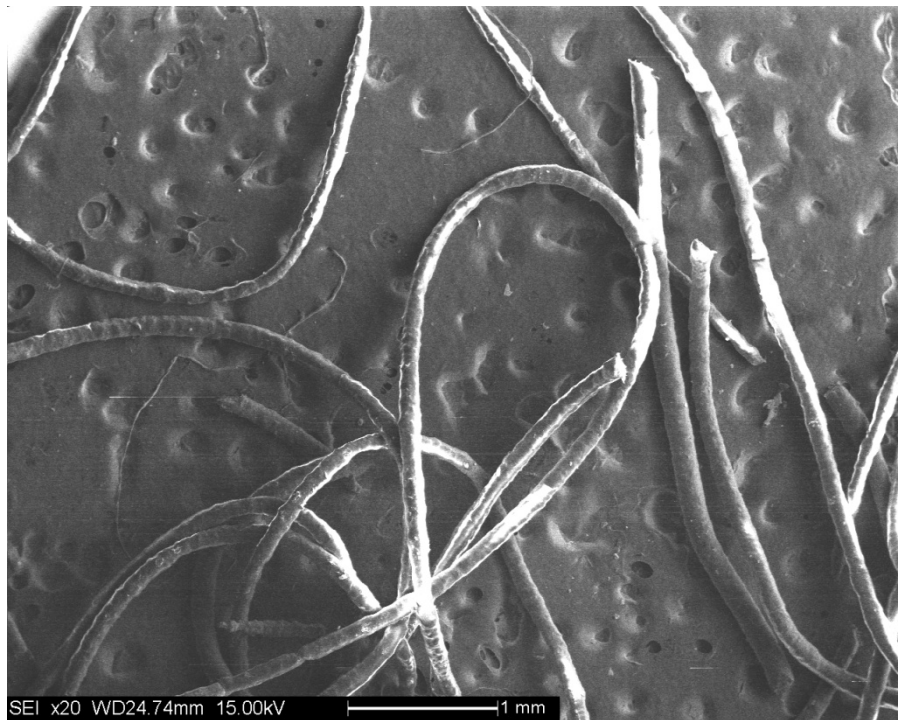


Figura 4.25 – Fibre di affinity + 30% grafite (100 °C / 70 kV / 20 rpm).

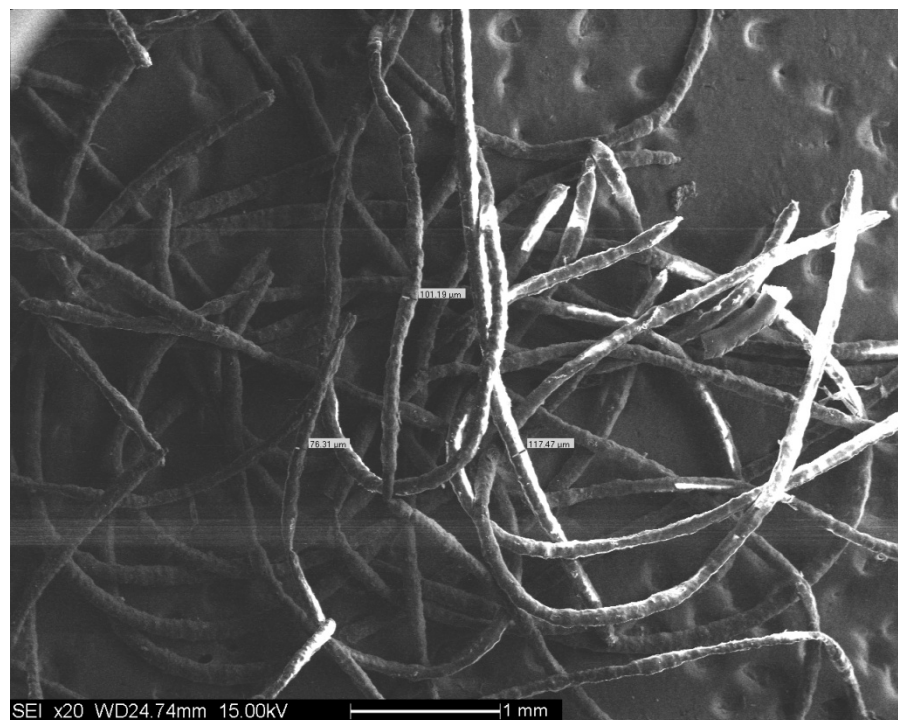


Figura 4.26 – Fibre di affinity + 30% grafite (100 °C / 70 kV / 20 rpm).

Come si può vedere, le fibre non sono diventate più sottili rispetto ai provini con il 25% di grafite: il motivo probabilmente va ricercato nel fatto che il polimero, composto per ben il 30% in peso da grafite, risente maggiormente dell'effetto viscosizzante dell'additivo piuttosto che della diminuzione di resistività.

D'altra parte, le fibre ottenute con l'aggiunta della grafite mostrano una buona omogeneità, dovuta alla fluidità che questo additivo porta alla miscela: tale aspetto è ben evidente nell'ultima foto della serie (figura 4.26).

L'aggiunta della grafite porta quindi ad una diminuzione sensibile dei diametri a partire dalla concentrazione del 25% in peso.

Composizione	Temperatura (°C)	Portata (rpm)	Voltaggio (V)	Diametro medio (μ)
affinity/25% grafite	100	20	70	190.8 \pm 109.6
affinity/30% grafite	100	20	70	108.98 \pm 21

Tabella 4.5 – Diametro medio fibre di affinity: effetto dei CNT.

4.7.2.5 Effetto della percentuale di CNT

Altro tentativo è stato compiuto con i nanotubi di carbonio: l'obiettivo rimaneva quello di diminuire la resistività del polimero, analogamente a quanto fatto con la grafite.

Anche se le percentuali di CNT caratterizzate al DEA sono state del 2, 4, 6, 8% di CNT, si sono prodotte fibre solo a due concentrazioni. Infatti, al 2% di CNT, come mostrato nei grafici ottenuti al DEA, non si riscontrano consistenti miglioramenti nelle proprietà elettriche, in pratica non ci sono differenze rispetto al polimero puro e quindi non si è ritenuto significativo condurre delle prove. L'LDPE con l'8% di nanotubi ha dato invece notevoli problemi di processamento: a differenza della grafite, questo additivo tende a provocare un deciso innalzamento della viscosità del polimero e a rendere praticamente impossibile la filatura. Per le prove al 4% di CNT effettuate e qui di seguito vengono mostrati i risultati:

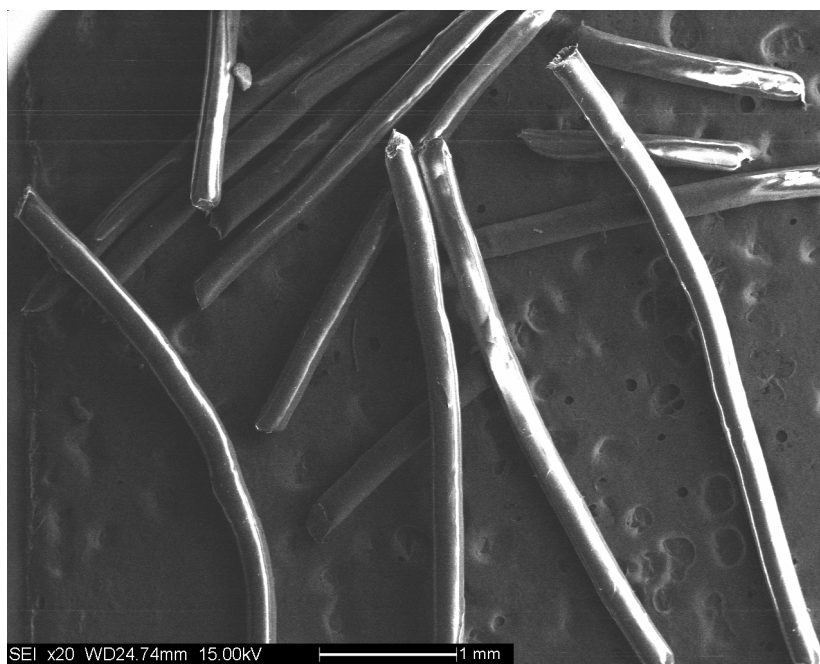


Figura 4.27 – Fibre di affinity + 4% CNT (80 °C / 70 kV / 20 rpm).

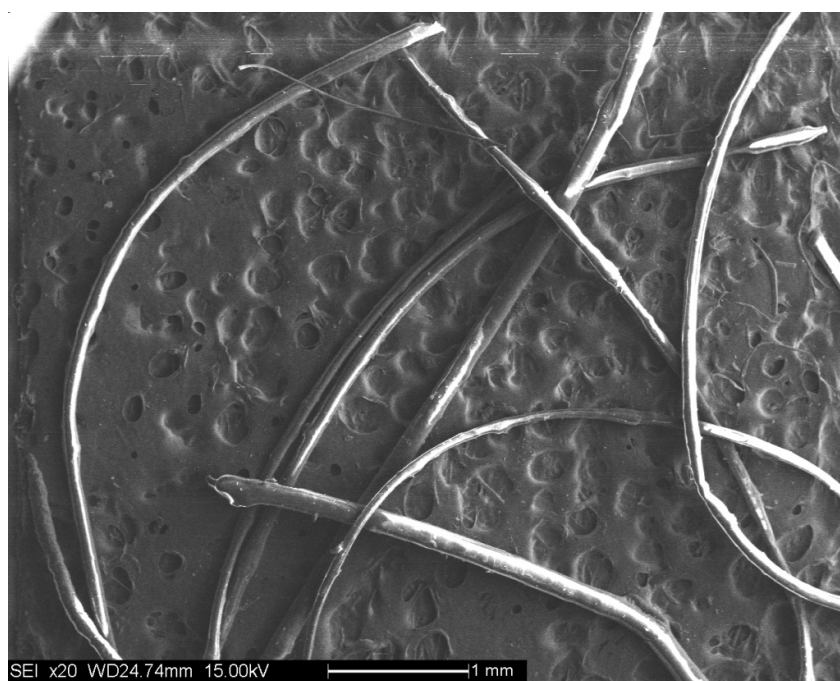


Figura 4.28 – Fibre di affinity + 4% CNT (100 °C / 70 kV / 20 rpm).

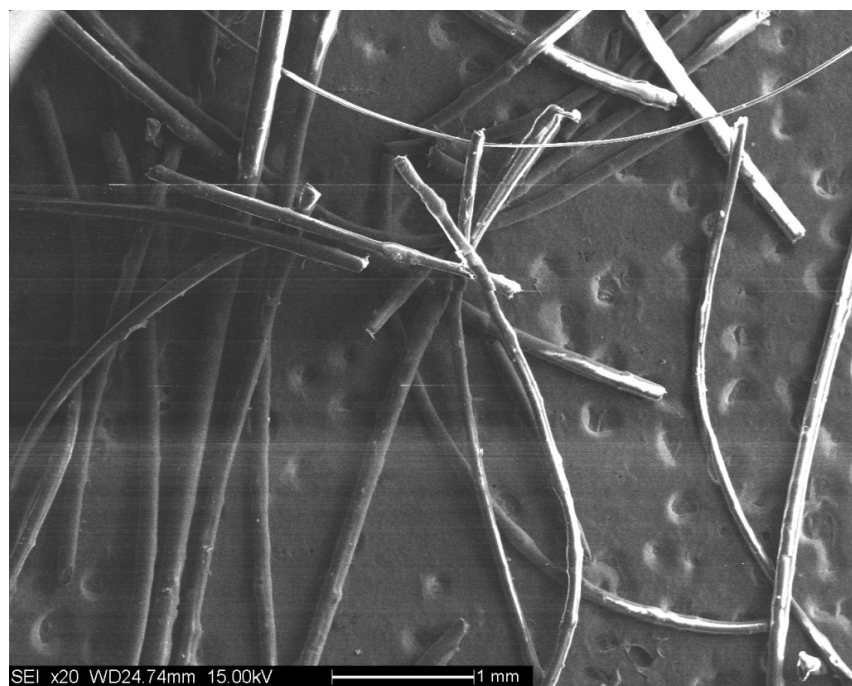


Figura 4.29 – Fibre di affinity + 4% CNT (100 °C / 70 kV / 20 rpm).

Scarsi miglioramenti sono raggiunti con le fibre ottenute a 80 °C (figura 4.27). I risultati a 100 °C (figure 4.28 e 4.29), invece, sono certamente migliori di quelli delle prove con il solo affinity, e le fibre mantengono una buona omogeneità; i diametri hanno dimensioni dell'ordine di 160 μm . Ulteriori miglioramenti si hanno con la concentrazione di 6% di nanotubi, come si vede nelle immagini seguenti:

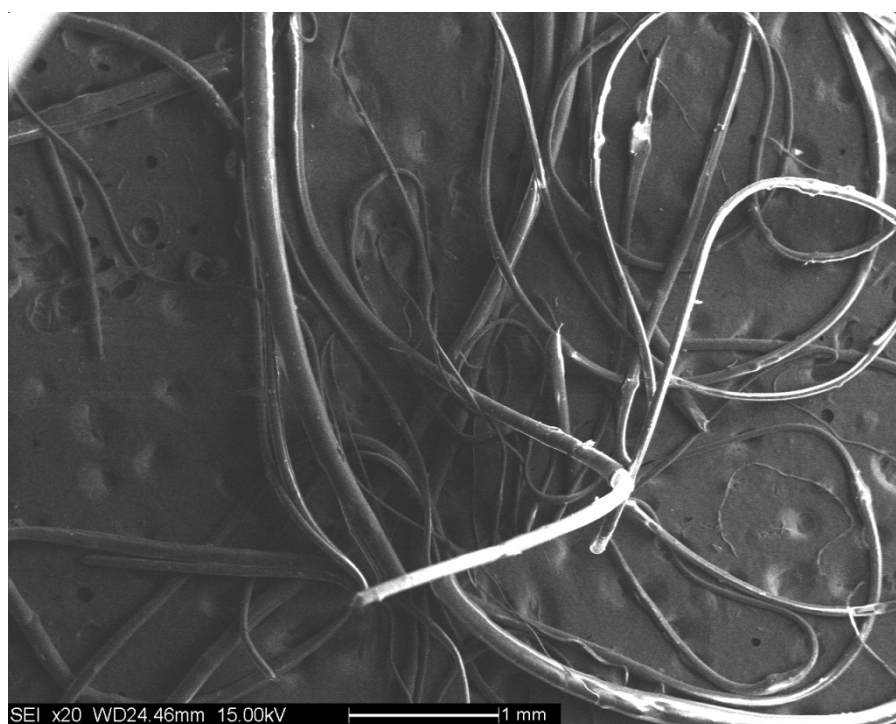


Figura 4.30 – Fibre di affinity + 6% CNT (100 °C / 70 kV / 20 rpm).

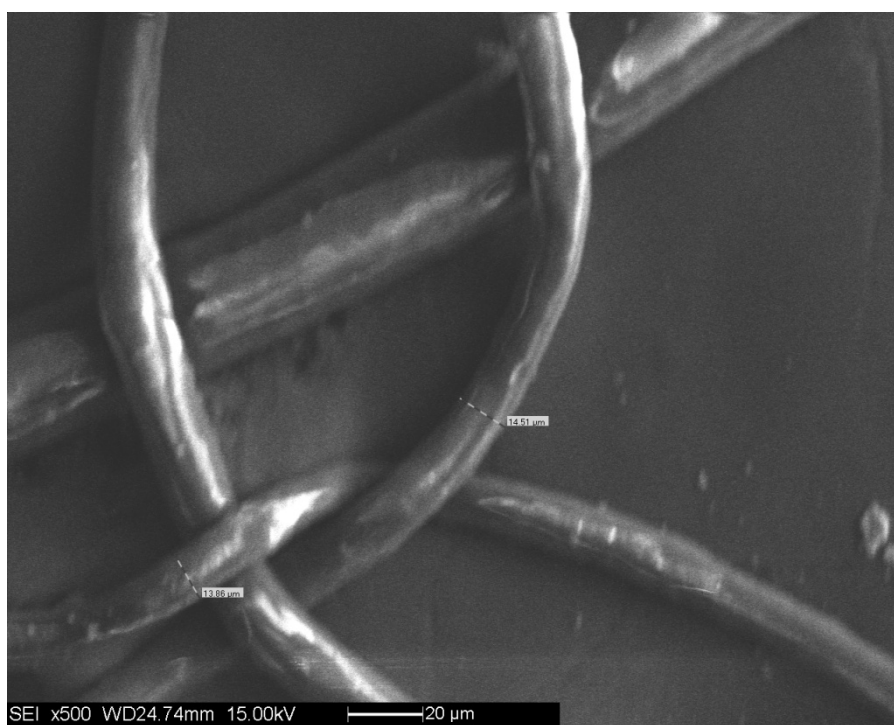


Figura 4.31 – Fibre di affinity + 6% CNT (100 °C / 70 kV / 20 rpm).

In questo caso i risultati sono evidentemente migliori: in particolare nella seconda foto al SEM (figura 4.31) si può notare che i diametri delle fibre calano sensibilmente (i diametri più sottili si aggirano sui 14 micrometri). Rispetto al 4% di CNT, però, si ha una maggiore viscosità del fuso che rende la filatura della miscela non ideale.

Per il polimero caricato con CNT, l'effetto della temperatura è più significativo rispetto a quanto già riportato per LDPE non caricato: si può notare, infatti, che abbassando la temperatura di lavoro da 100 a 80 °C le differenze di diametri sono notevoli. Sotto si riportano ad esempio le fibre ottenute con LDPE al 6% di CNT a 80 °C:

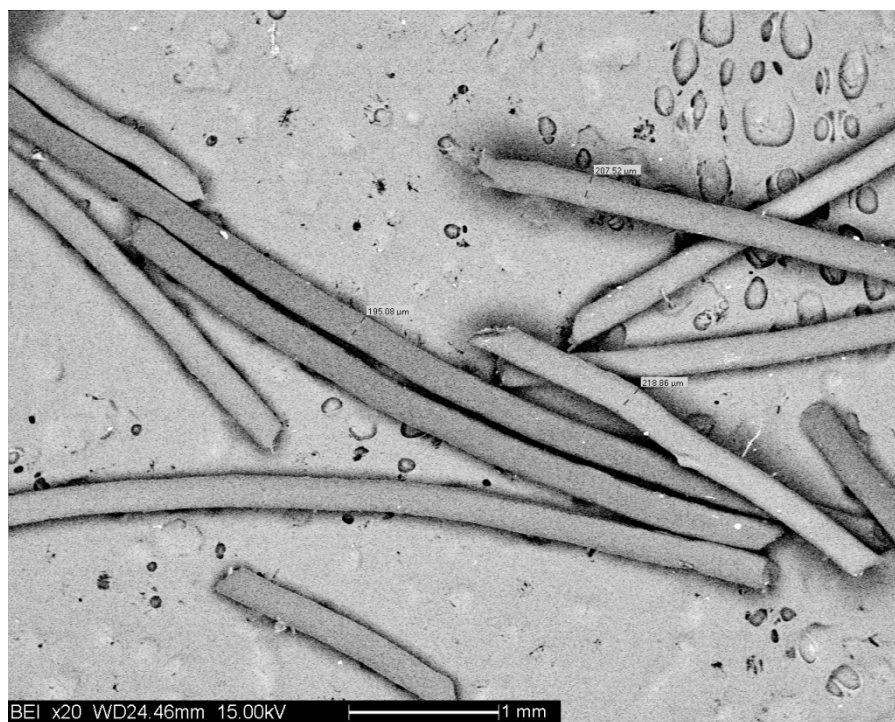


Figura 4.32 – Fibre di affinity + 6% CNT (80 °C / 70 kV / 20 rpm).

Sebbene i diametri siano comunque inferiori a quelli ottenuti con l'LDPE puro, sono comunque maggiori rispetto alla stessa miscela processata a 100 °C. Questo è certamente correlato all'aumento di viscosità che si ha al diminuire della temperatura. Mentre per l'LDPE non caricato anche se si diminuisce la temperatura da 100 a 80 °C la viscosità si mantiene comunque bassa, per l'LDPE al 6% di CNT l'aumento di viscosità passando da 100 a 80 °C è molto più marcato. Probabilmente, la maggiore viscosità tende ad opporsi all'azione di filatura ad opera del campo elettrico e porta quindi ad un aumento del diametro delle fibre.

Composizione	Temperatura (°C)	Portata (rpm)	Voltaggio (V)	Diametro medio (μ)
affinity/4%CNT	80	20	70	254.25±10.28
affinity/4%CNT	100	20	70	164±64.65
affinity/6%CNT	80	20	70	207.11±11.91
affinity/6%CNT	100	20	70	27.86±17.31

Tabella 4.6 – Diametro medio fibre di affinity: effetto dei CNT.

4.7.2.6 Effetto del plastificante

Per i motivi esposti nel paragrafo precedente (§ 4.7.2.5), si è addizionata una certa quantità di plastificante all'affinity già additivato con i nanotubi, in modo da diminuire la viscosità molto elevata del materiale, rendendolo più facilmente processabile.

E' stato verificato che la quantità massima di plastificante addizionabile all'affinity è il 20% in peso; a contenuti superiori il polimero tendeva a "trasudare" ed espellere il plastificante.

Si è partiti dalla miscela di affinity (92% wt) + CNT (8% wt), considerandola l'80 % della nuova miscela, il cui restante 20% era costituito dal plastificante. E' stata scelta questa percentuale di CNT perché era quella che, da un punto di vista elettrico, dava le migliori caratteristiche al polimero. Come condizioni, si sono scelte quelle ottimali (sulla base delle prove effettuate precedentemente), ovvero 100 °C, 20 rpm e 70 kV.

Gli esperimenti effettuati hanno portato al seguente risultato:

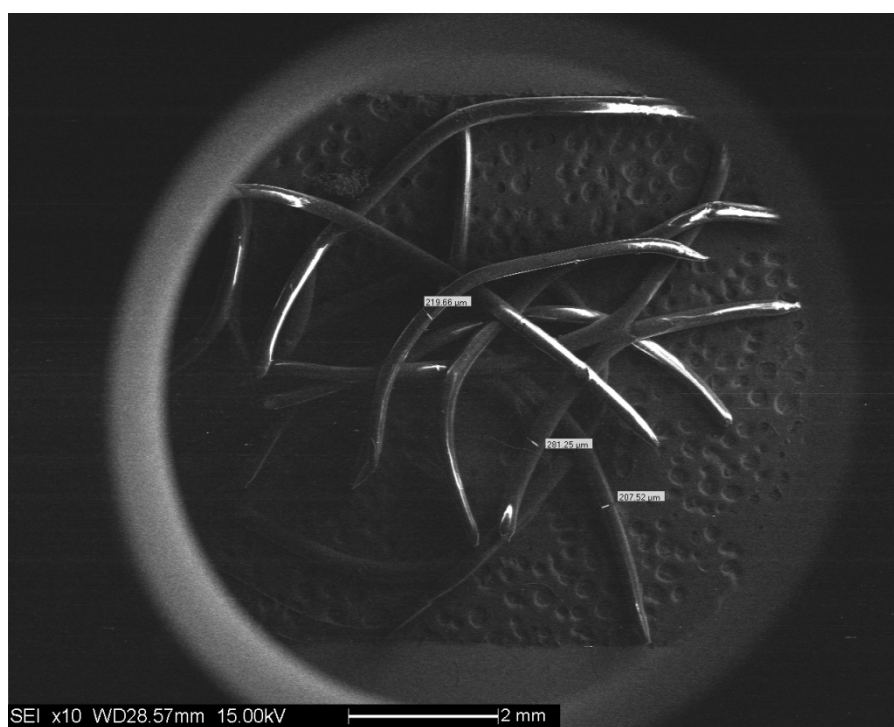


Figura 4.33 – Fibre di (affinity+8% CNT)(80%) + plastificante(20%) (100 °C / 70 kV / 20 rpm).

I diametri delle fibre, nella media sui 250 µm sono leggermente diminuiti rispetto alla larghezza dei fori, e pure rispetto alle prove con l'affinity puro, ma ancora siamo lontani dalle grandezze nanometriche. Anche se la viscosità diminuisce, portandosi a livelli analoghi a quella del 6% di CNT, come confermato dal MFI, i risultati ottenuti sono peggiori.

4.8 RISULTATI OTTENUTI: PET

4.8.1 Caratterizzazione

4.8.1.1 Temperatura di fusione

E' stata effettuata un'analisi DSC (heat/cool/heat di cui viene evidenziato il terzo ciclo) per decidere la temperatura di processamento del PET:

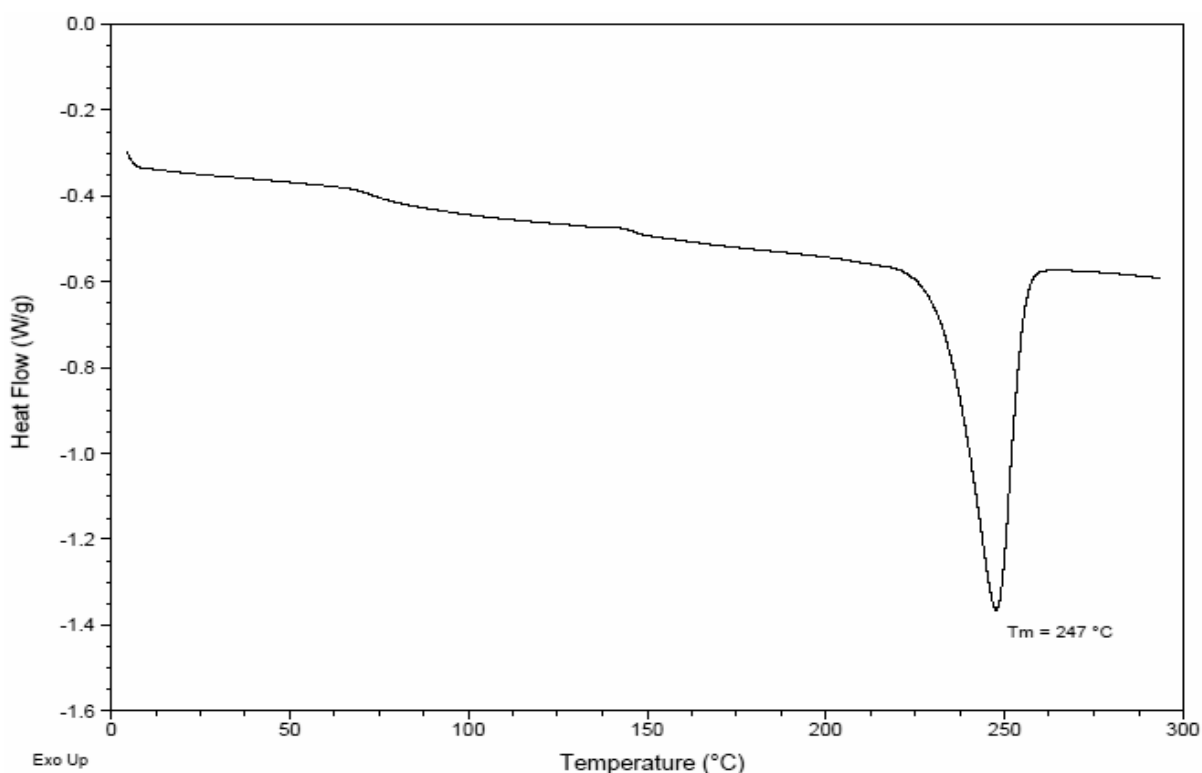


Figura 4.34 – DSC del PET usato per gli esperimenti.

Si può notare come la temperatura di fusione sia evidenziata dal picco endotermico, posto a 247 °C: si è scelto di lavorare con la testa dell'estrusore dai 300 °C in su, per rendere il materiale più fluido e quindi più facilmente processabile.

4.8.1.2 Analisi dielettrica

Il PET puro e le sue miscele (con CNT e grafite) sono stati, in un primo momento, caratterizzati con il DEA, lo strumento in grado di analizzare le proprietà dielettriche di un materiale. Il polimero è stato dapprima ottenuto, in pellets, con l'estrusore bivite e poi miscelato con il Brabender[®] (PET, CNT e grafite), poi stampato con la pressa a compressione,

per ottenere provini adatti alla caratterizzazione dielettrica. Questi erano costituiti da quadrati di circa 2 cm di lato così da poter coprire interamente la superficie degli elettrodi del DEA.

Per quanto riguarda le condizioni di lavoro, il PET è stato portato ad una temperatura di 170 °C, partendo da quella ambiente, con una velocità di riscaldamento di 3 °C/min, mantenendo costante la frequenza ad 1 Hz. Per comprimere i provini è stato necessario applicare una forza di 400 N che sollecitava omogeneamente tutto il campione per mezzo dei due elettrodi piatti paralleli dello strumento.

Graficando il fattore di perdita contro la temperatura si è potuto notare a quali concentrazioni di additivi i valori di queste grandezze variano significativamente.

Vediamo i grafici ottenuti:

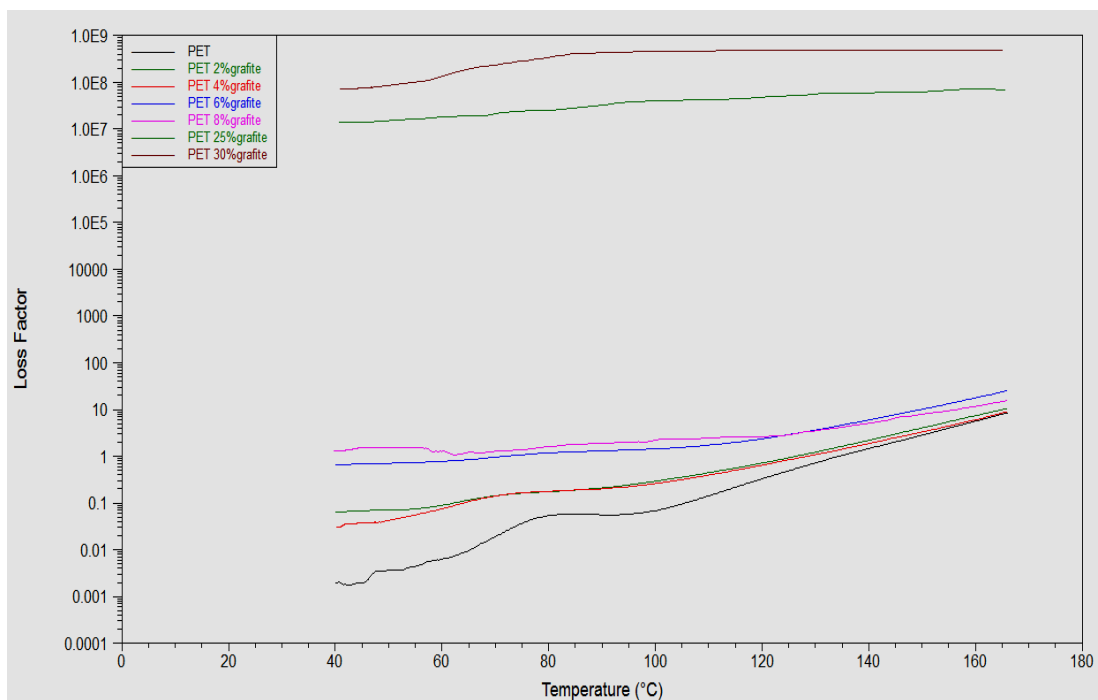


Figura 4.35 – Variazione del loss factor con la temperatura per le miscele PET/grafite.

Notiamo che, tra il PET puro e il PET con l'8% di grafite le differenze sono presenti più che altro a basse temperature, ma oltre la transizione vetrosa, e in particolare sopra i 120 °C, la variazione è molto minore. La percolazione avviene al 25% di grafite, ed è notevole, più di 6 ordini di grandezza l'aumento del loss factor; al 30% i valori di loss factor sono ancora più elevati, attorno a 10^8 .

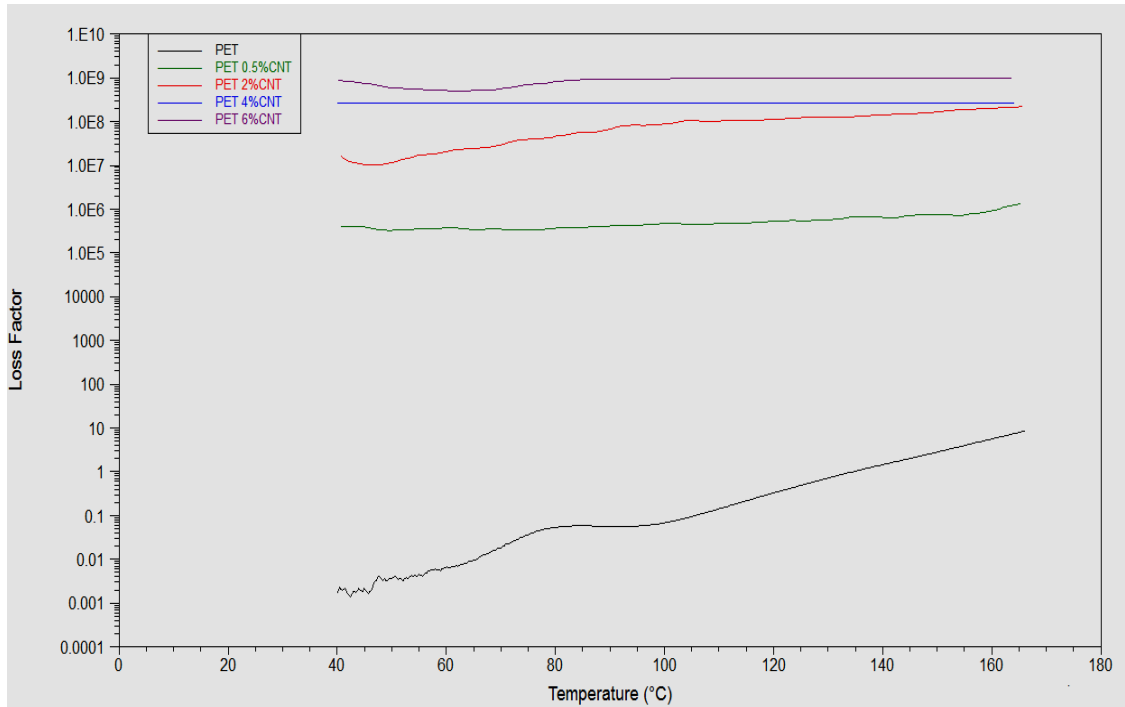


Figura 4.36 – Variazione del loss factor con la temperatura per le miscele PET/CNT.

Nel caso di CNT, si vede come basti una piccola percentuale di CNT per aumentare di molto il loss factor: con lo 0.5% di nanotubi c'è una variazione di circa 6 ordini di grandezza. Aumentando la concentrazione di CNT fino al 6% in peso il loss factor aumenta drasticamente fino a 10^9 .

Utilizzando i dati ottenuti, sono state applicate le formule seguenti per ottenere i valori di conducibilità elettrica σ al variare della temperatura:

$$\varepsilon'' = \frac{1}{\rho 2\pi f \varepsilon_0} \quad (4.4)$$

$$\frac{1}{\rho} = \sigma \quad (4.5)$$

$$\sigma = \varepsilon'' 2\pi f \varepsilon_0 \quad (4.6)$$

dove:

σ = conducibilità

ρ = resistività

f = frequenza (Hz), che vale 1 Hz per tutte le prove fatte

ε_0 = permittività assoluta nel vuoto (8.85×10^{-12} F/m)

I grafici ottenuti sono qui riportati:

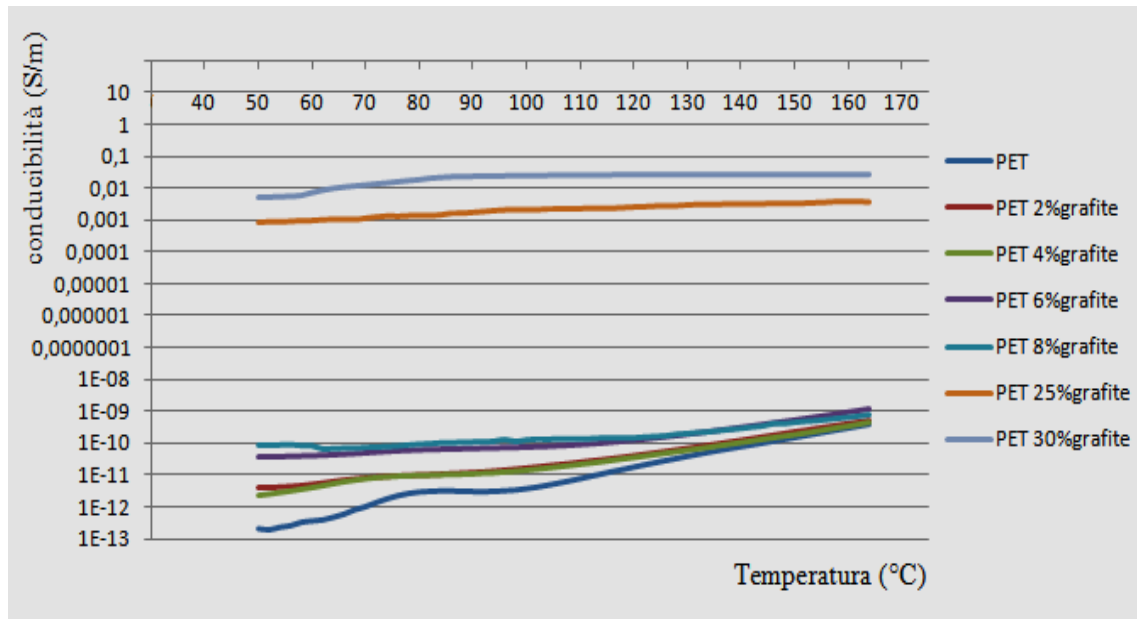


Figura 4.37 – Variazione della conducibilità elettrica con la temperatura per le miscele PET/grafite.

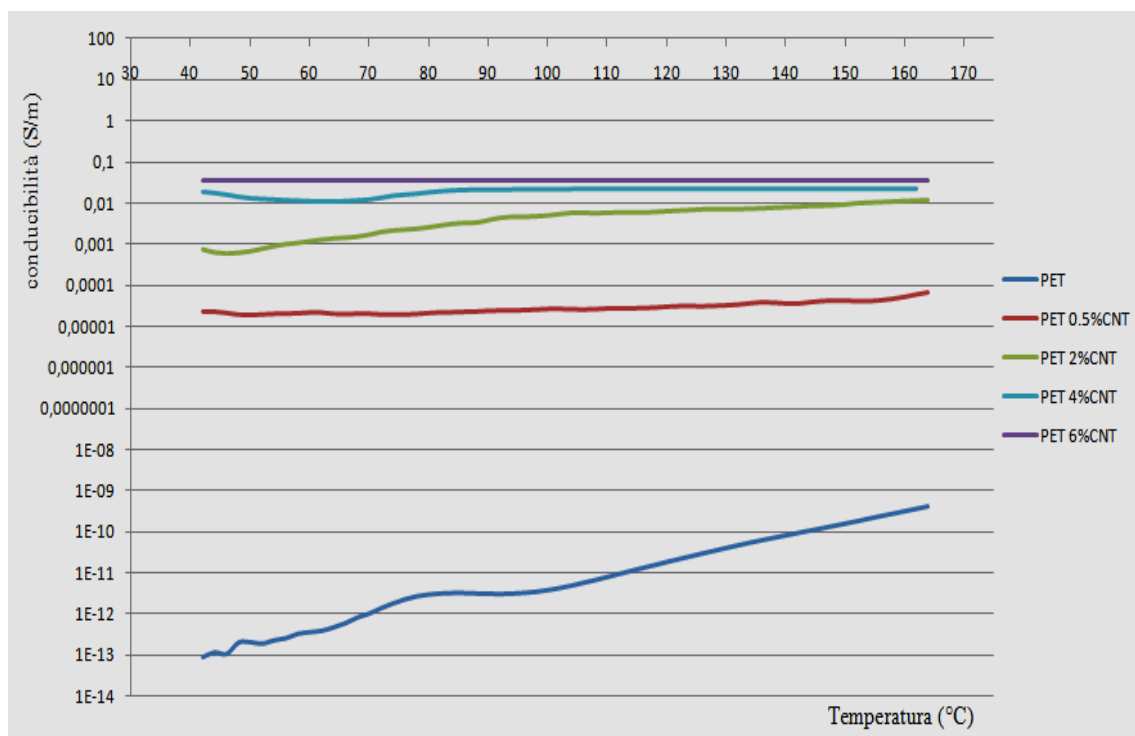


Figura 4.38 – Variazione della conducibilità elettrica con la temperatura per le miscele PET/CNT.

4.8.2 Studio dei parametri

4.8.2.1 Effetto della temperatura

La temperatura si è dimostrato il parametro più significativo per le prove con il PET, o quantomeno quello in grado di escludere la maggior parte di condizioni e di poter limitare gli esperimenti successivi (e futuri) ad un range ben preciso.

Il PET fonde attorno ai 250 °C, quindi per le prove sono state impostate, in testa all'estrusore, le temperature di 300 °C, 320 °C e 330 °C, e i risultati ottenuti si sono rivelati sensibilmente differenti.

Analizziamo le foto al SEM delle varie temperature, in prima battuta quelle ottenute a 5 rpm e 70 kV (il voltaggio che ha portato ai risultati mediamente migliori, come verrà indicato successivamente nel paragrafo 4.8.4):

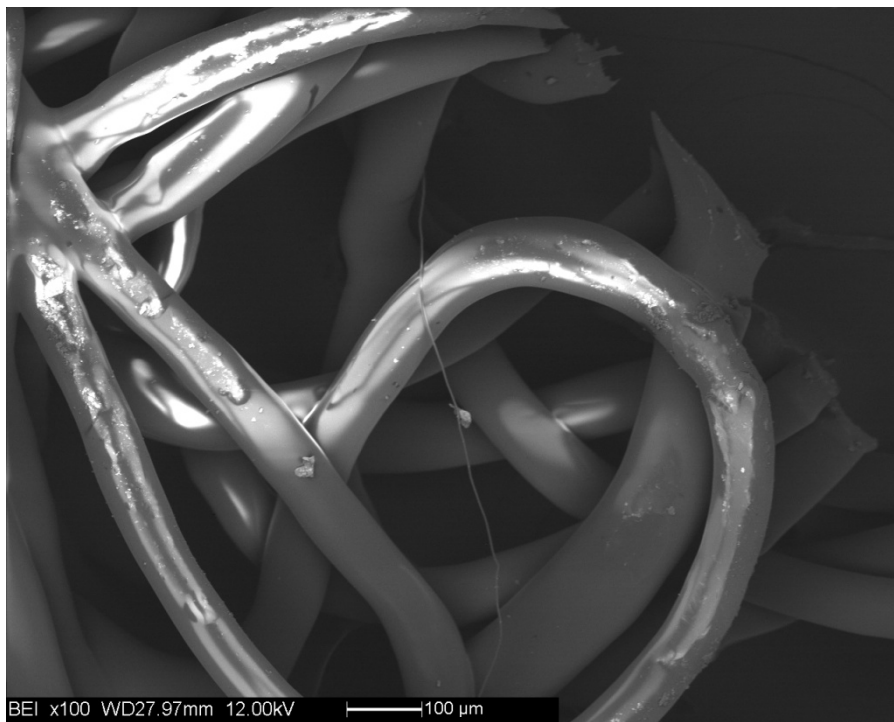


Figura 4.39 – Fibre di PET (300 °C / 70 kV / 5 rpm).

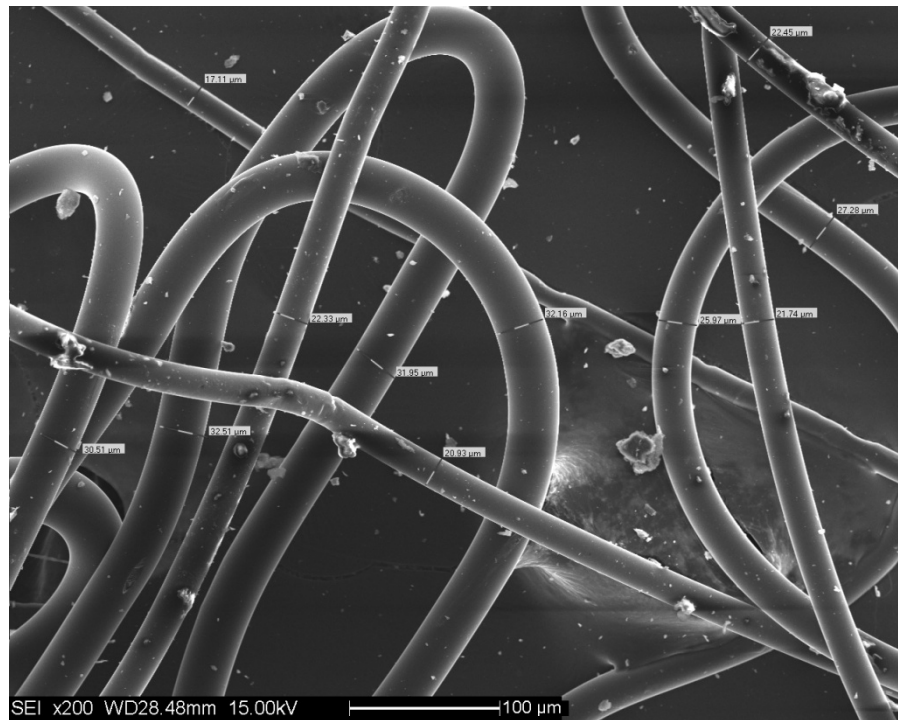


Figura 4.40 – Fibre di PET (320 °C / 70 kV / 5 rpm).

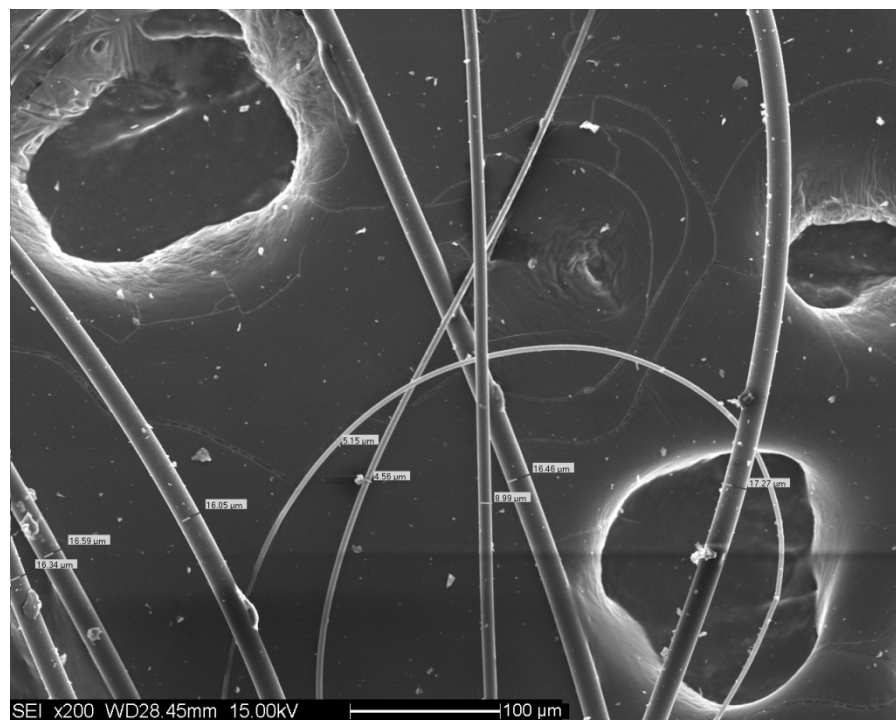


Figura 4.41 – Fibre di PET (330 °C / 70 kV / 5 rpm).

Notiamo un progressivo abbassamento del diametro delle fibre, passando da 300 °C a 330 °C: le fibre a 300 °C (figura 4.39) si aggirano attorno ai 100 μm, o poco meno, mentre quelle negli altri due casi (figure 4.40 e 4.41) vedono diminuire il loro diametro di circa un ordine di grandezza. La differenza tra quelle a 320 °C e quelle a 330 °C non è molta, anche se le prime

risultano più omogenee, mentre le seconde più disomogenee ma più sottili, infatti alcune fibre scendono sotto i 4 μm , come questa:

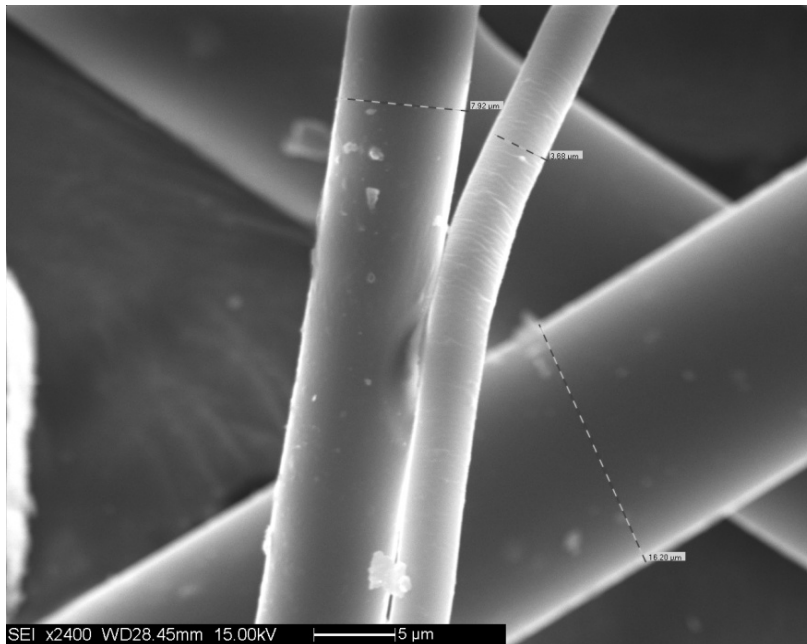


Figura 4.42 – Fibre di PET (330 °C / 70 kV / 5 rpm), particolare.

La fibra centrale (figura 4.42) ha un diametro di 3.68 μm , mentre le altre sono ben più larghe. Osserviamo ora le fibre ottenute a 10 rpm sempre variando la temperatura di testa da 300, 320 e 330 °C:

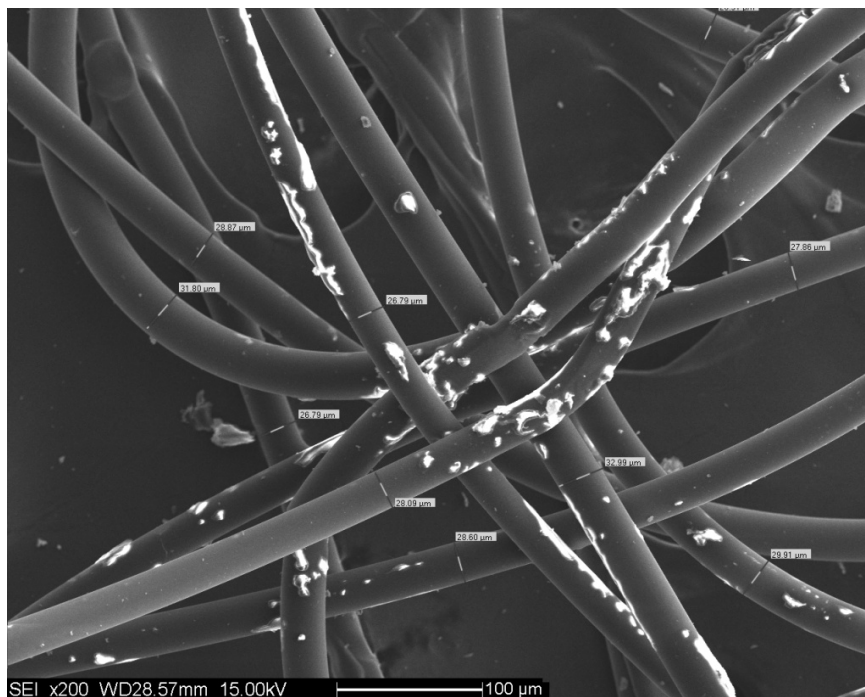


Figura 4.43 – Fibre di PET (300 °C / 70 kV / 10 rpm).

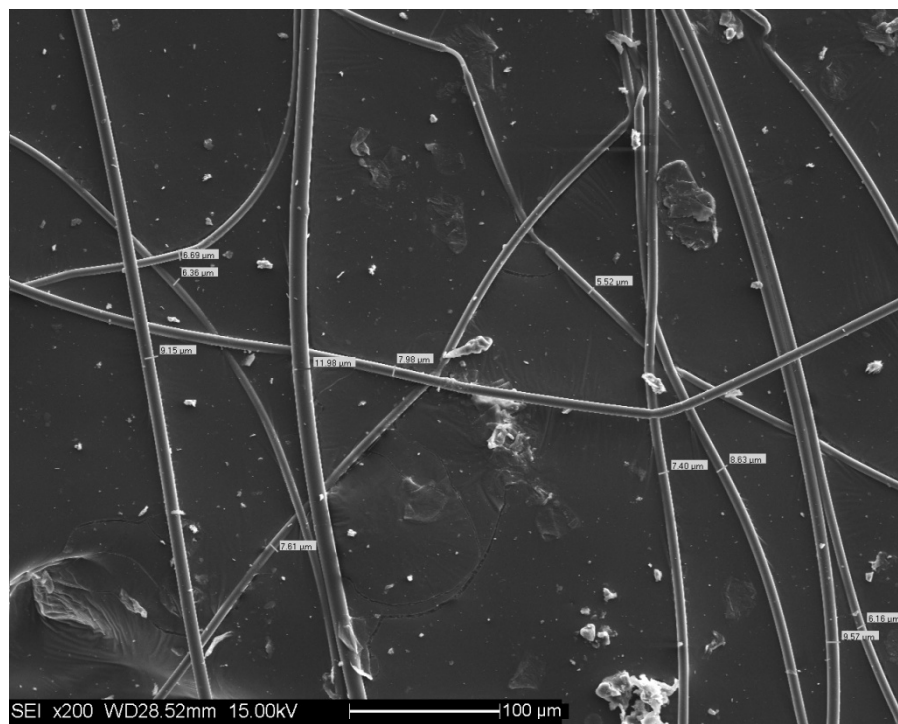


Figura 4.44 – Fibre di PET (320 °C / 70 kV / 10 rpm).



Figura 4.45 – Fibre di PET (330 °C / 70 kV / 10 rpm).

Come nel caso di 5 rpm, alla temperatura di 300 °C (figura 4.43) le fibre sono più grosse (anche se meno, in proporzione), mentre a 320 °C (figura 4.44) e 330 °C (figura 4.45)

risultano ben più sottili. Le più fini sono sempre a 330 °C, come è evidenziato nella foto seguente:

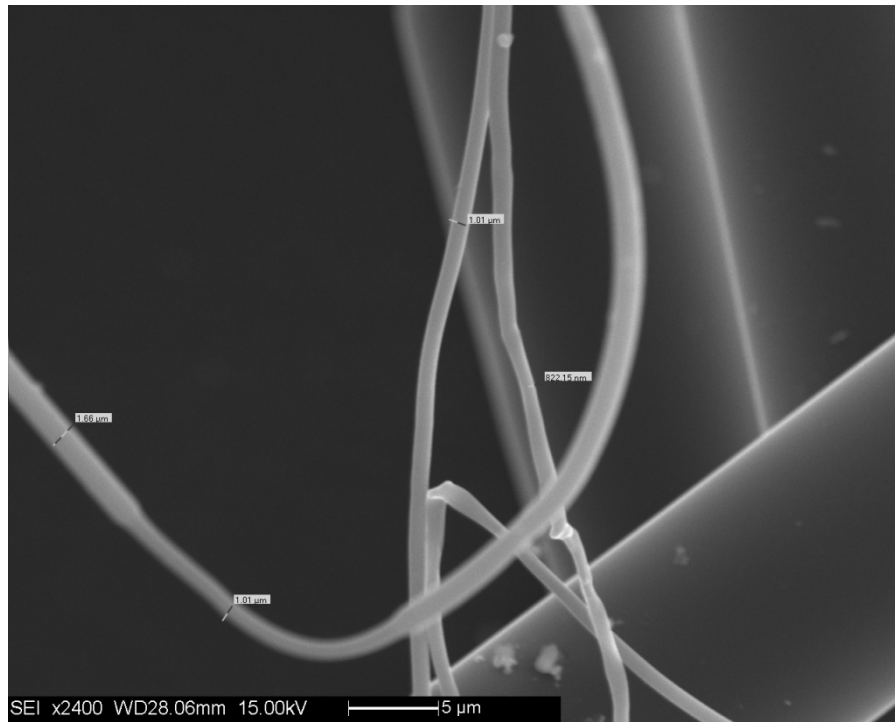


Figura 4.46 – Fibre di PET (330 °C / 70 kV / 10 rpm, particolare.

Rimane comunque il problema che a 330 °C le fibre sono molto meno omogenee rispetto a quelle a 320 °C.

Terminiamo di analizzare l'influenza della temperatura con la visione delle foto a 20 rpm; in questo caso non è stato possibile ottenerne a 330 °C, poiché a quella temperatura, combinata ad un'elevata portata, il fuso di PET non usciva bene dai fori, essendo troppo liquido. Vediamo quindi le prove a 300 °C e 320 °C:

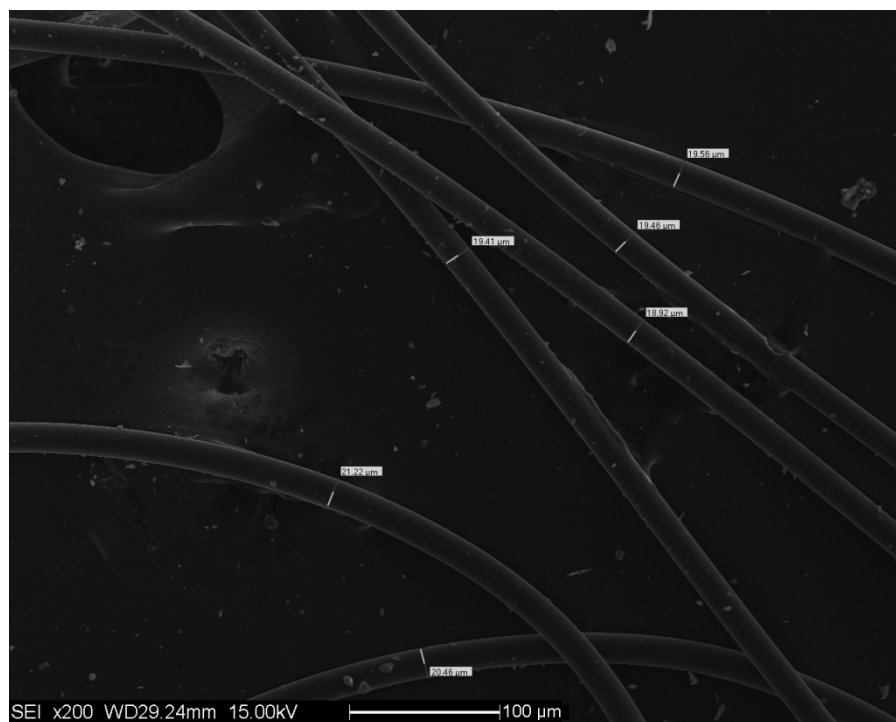


Figura 4.47 – Fibre di PET (300 °C / 70 kV / 20 rpm)..

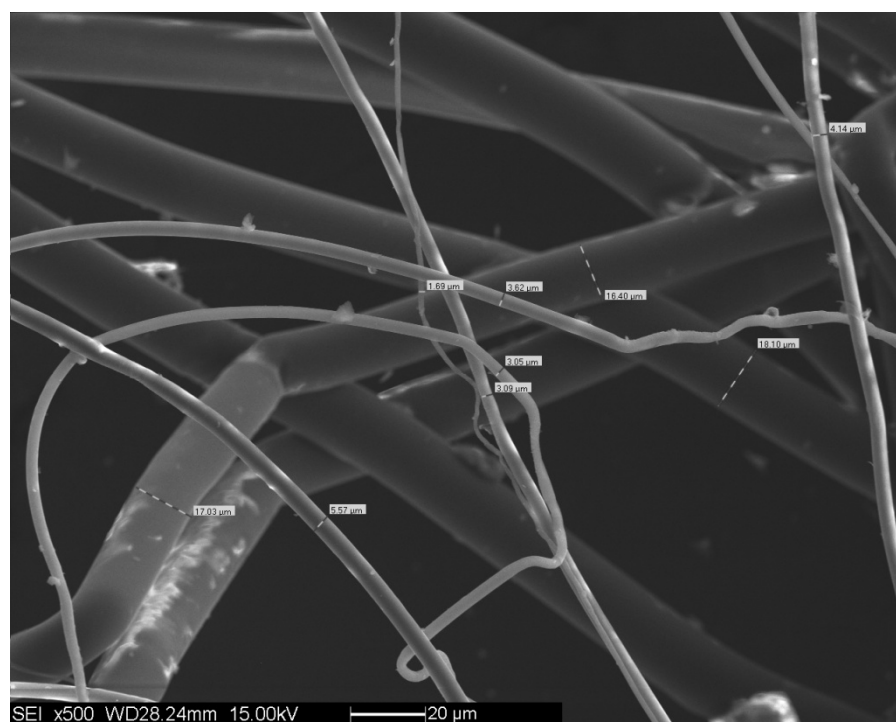


Figura 4.48 – Fibre di PET (320 °C / 70 kV / 20 rpm).

L'omogeneità, come si vede nella figura 4.47, è buona a 300 °C (diametri tra 18 e 22 μm) ma le fibre (figura 4.48) sono più fini a 320 °C (diametri tra 1.50 a 18 μm).

Composizione	Temperatura (°C)	Portata (rpm)	Voltaggio (V)	Diametro medio (μ)
PET	300	5	70	90 \pm 5.1
PET	320	5	70	25.9 \pm 5.35
PET	330	5	70	12.68 \pm 5.5
PET	300	10	70	29.08 \pm 2.14
PET	320	10	70	7.91 \pm 1.85
PET	330	10	70	8.61 \pm 8.23
PET	300	20	70	19.89 \pm 0.93
PET	320	20	70	8.71 \pm 7.11

Tabella 4.7 – Diametro medio fibre di PET: effetto della temperatura.

4.8.2.2 Effetto della portata

I primi esperimenti sono stati effettuati a portate abbastanza modeste, e man mano si è aumentato questo parametro fino ai 20 rpm. Le portate scelte sono: 5, 10 e 20 rpm. Mostriamo qui di seguito alcune immagini ottenute, a 300 °C, a queste diverse condizioni:

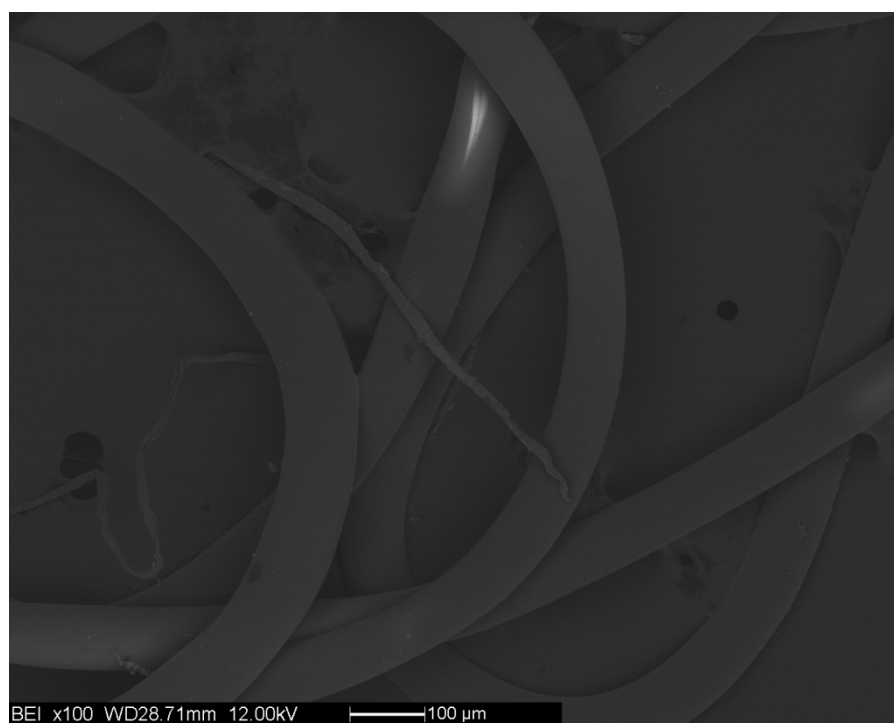


Figura 4.49 – Fibre di PET (300 °C / 70 kV / 5 rpm).

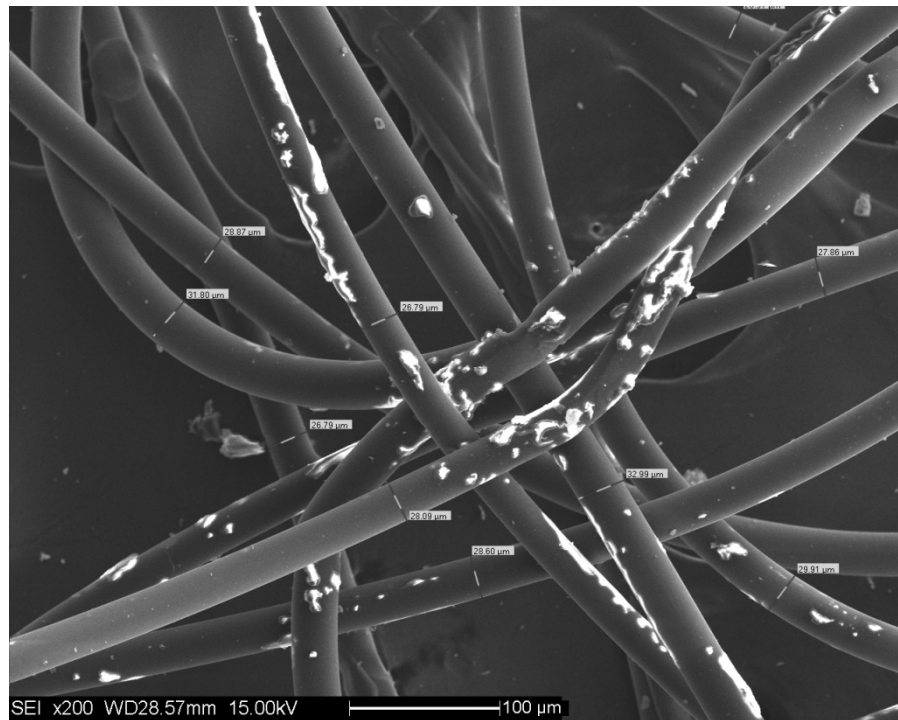


Figura 4.50 – Fibre di PET (300 °C / 70 kV / 10 rpm).

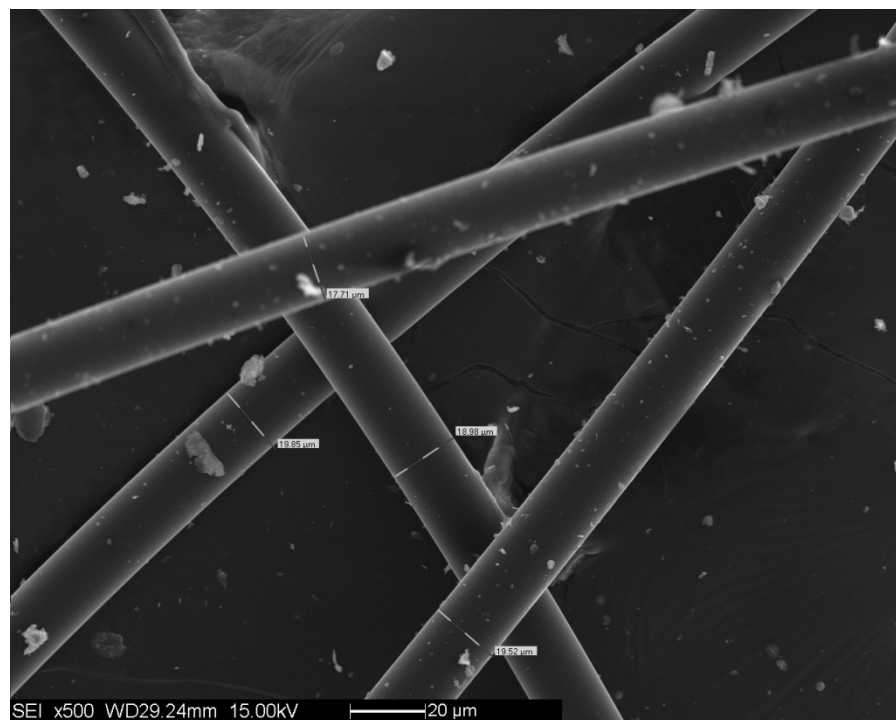


Figura 4.51 – Fibre di PET (300 °C / 70 kV / 20 rpm).

Notiamo come, a 300 °C, l'aumento della portata causi una diminuzione dei diametri delle fibre, fino ad una media, all'incirca, di 20 µm; la differenza più importante è quella a 5 rpm (figura 4.49), infatti le fibre sono mediamente poco sotto i 100 µm, mentre il salto tra 10 rpm (figura 4.50) e 20 rpm (figura 4.51) è nettamente minore.

Per quanto riguarda le prove a 320 °C, queste sono le immagini:

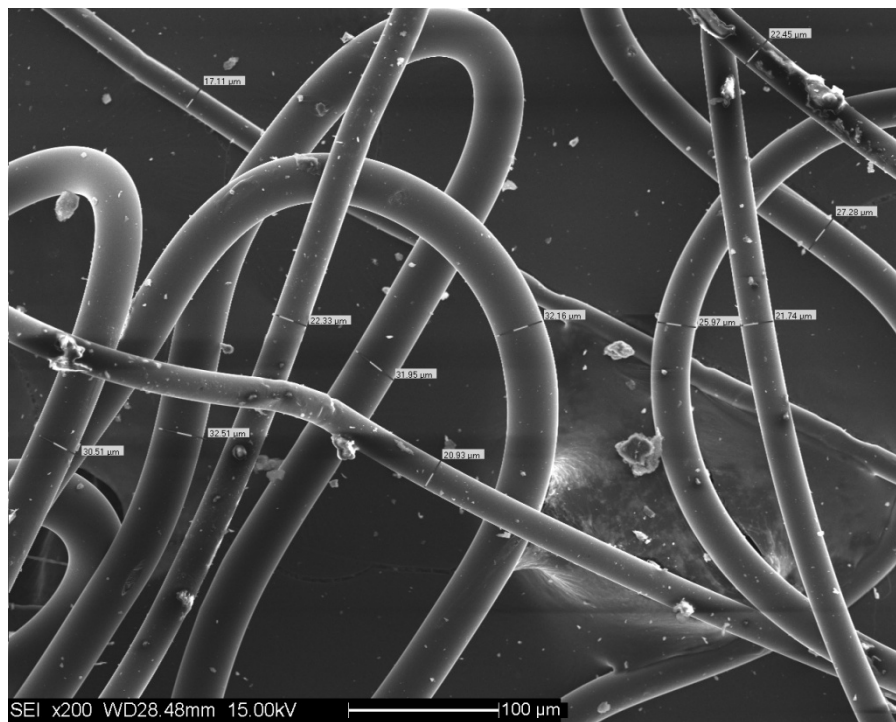


Figura 4.52 – Fibre di PET (320 °C / 70 kV / 5 rpm).

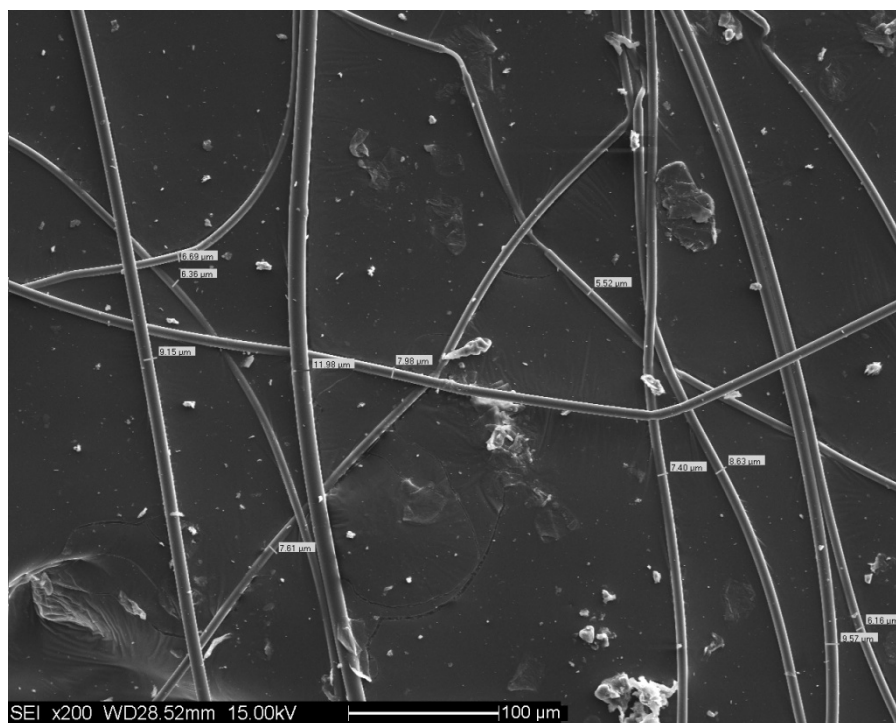


Figura 4.53 – Fibre di PET (320 °C / 70 kV / 10 rpm).

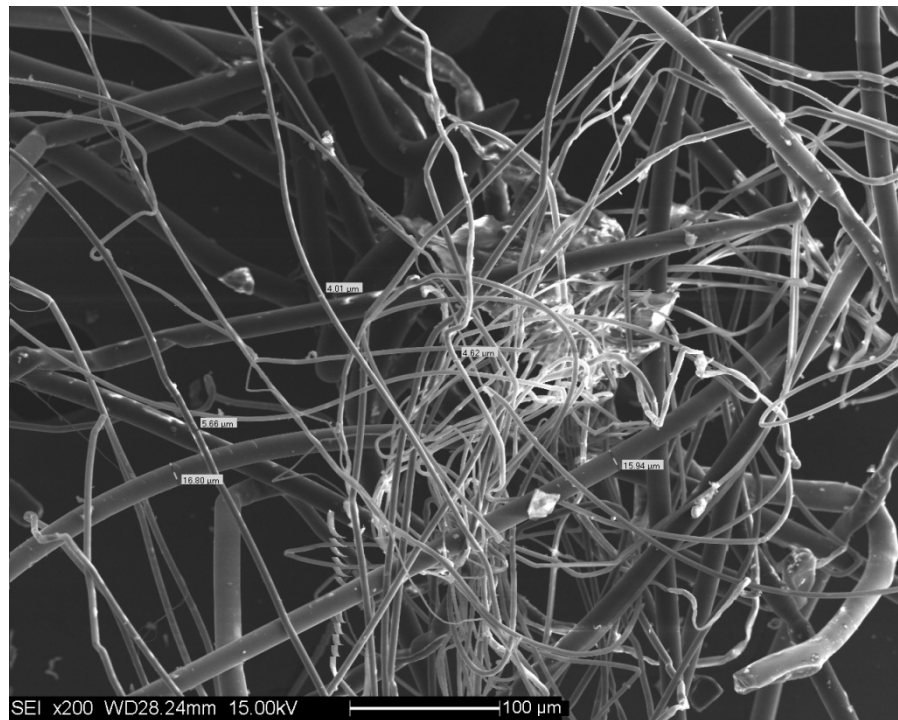


Figura 4.54 – Fibre di PET (320 °C / 70 kV / 20 rpm).

Le fibre a 5 rpm (figura 4.52) risultano le più grandi, pur essendo piuttosto omogenee; il PET a 10 rpm (figura 4.53) presenta fibre molto buone, con diametri anche inferiori a 10 μm e distribuzione regolare, mentre quelle a 20 rpm (figura 4.54) sono abbastanza disomogenee oltre che sottili. In particolare osserviamo la foto di tre fibre con diametri notevoli:

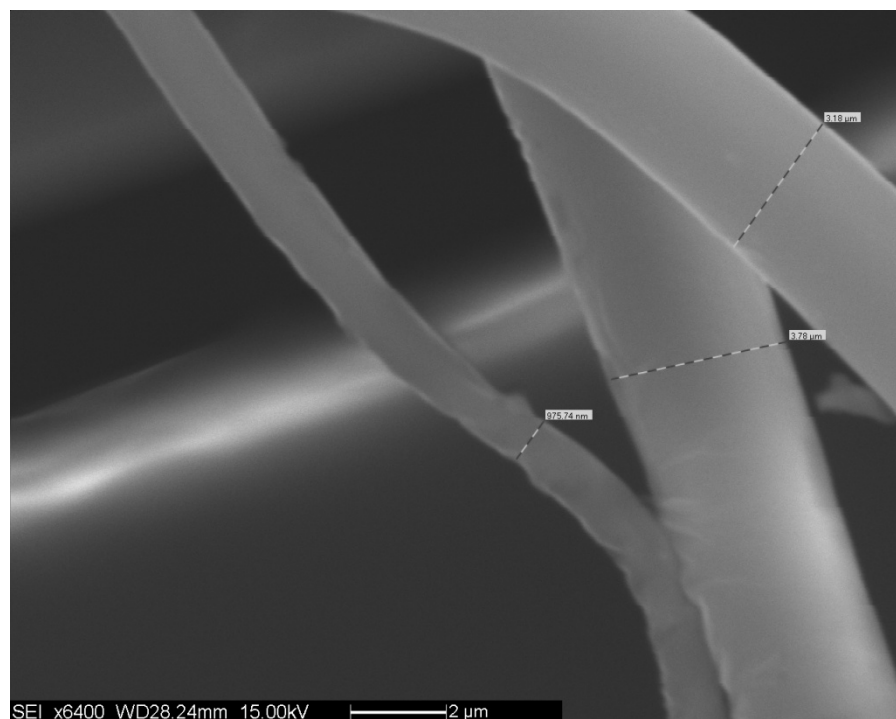


Figura 4.55 – Fibre di PET (320 °C / 70 kV / 20 rpm), particolare.

Passiamo alle fibre ottenute a 330 °C, ricordando che non è stato possibile ottenere quelle a 20 rpm:

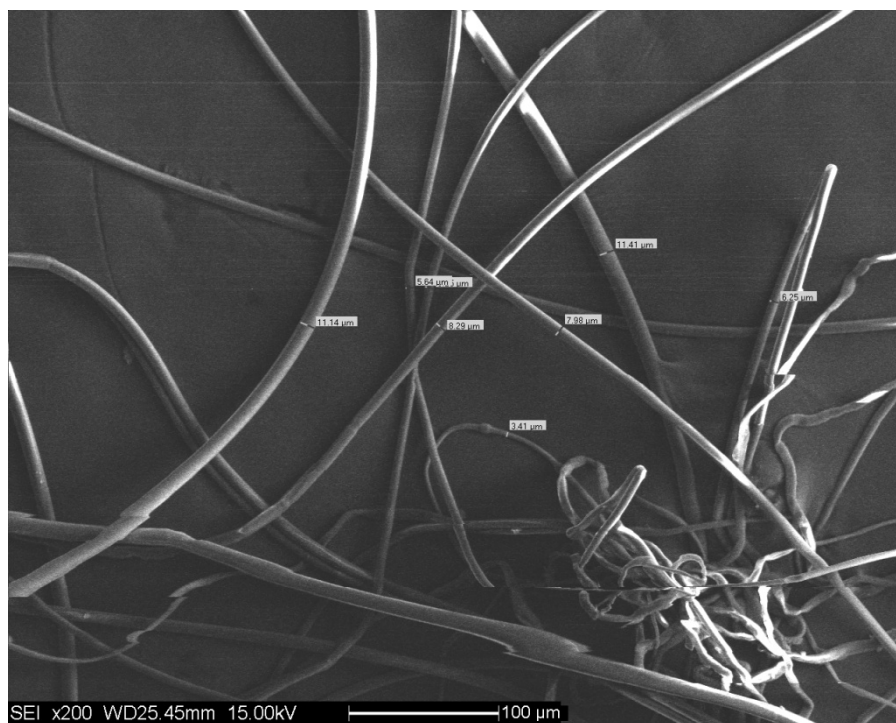


Figura 4.56 – Fibre di PET (330 °C / 70 kV / 5 rpm).



Figura 4.57 – Fibre di PET (330 °C / 70 kV / 10 rpm).

In entrambi i casi, le fibre sono abbastanza irregolari, costante comune alle prove a 330 °C, anche se le dimensioni di alcune fibre ottenute si avvicinano molto al livello nanometrico, come in questa immagine:

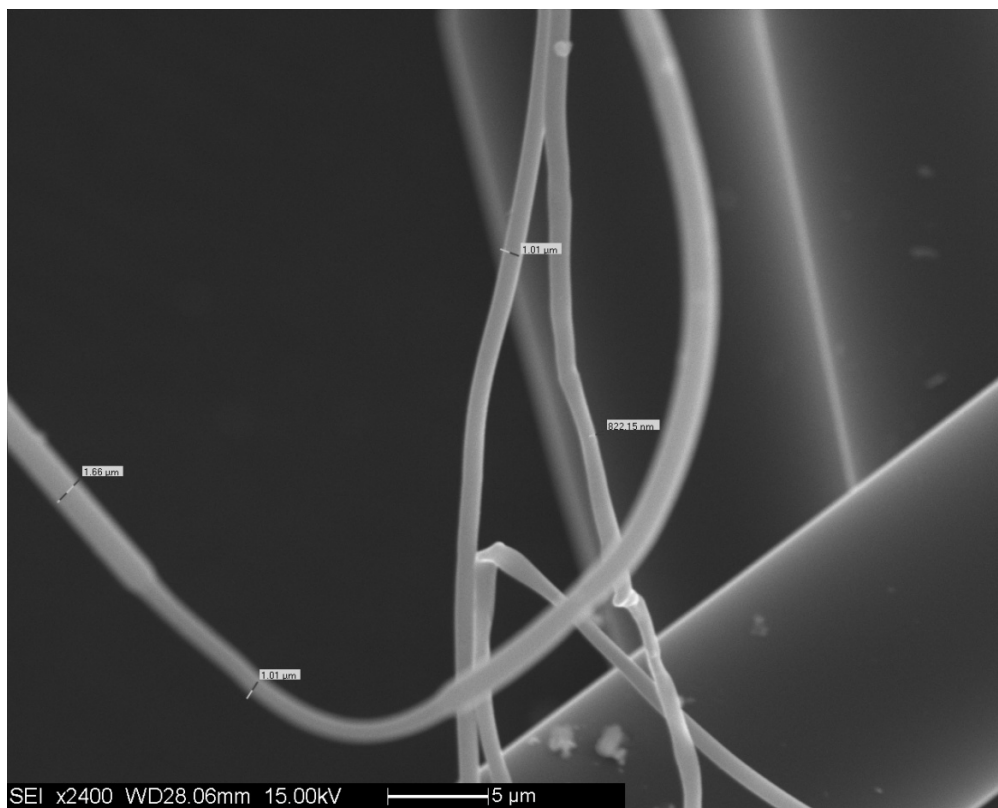


Figura 4.58 – Fibre di PET (330 °C / 70 kV / 10 rpm), particolare.

Le tre fibre evidenziate si aggirano attorno alla misura di 1 μm, anche se notiamo la vicinanza di una piuttosto grande: l'omogeneità a 330 °C e alte portate, è, evidentemente, difficile da ottenere.

Composizione	Temperatura (°C)	Portata (rpm)	Vtaggio (V)	Diametro medio (μ)
PET	300	5	70	90±5.1
PET	300	10	70	29.08±2.14
PET	300	20	70	19.89±0.93
PET	320	5	70	25.9±2.35
PET	320	10	70	7.91±1.85
PET	320	20	70	8.71±7.11
PET	330	5	70	12.68±5.5
PET	330	10	70	8.61±8.23

Tabella 4.8 – Diametro medio fibre di PET: effetto della portata.

4.8.2.3 Effetto del voltaggio

Il terzo parametro legato al processo è il voltaggio, variato in un range da 40 a 70 kV. Ci si è limitati a questo intervallo perché con un voltaggio superiore, oltre i 70 kV per l'appunto, si creavano delle interferenze e avvenivano delle scariche.

Vediamo le prove a 300 °C, a 40, 60 e 70 kV:

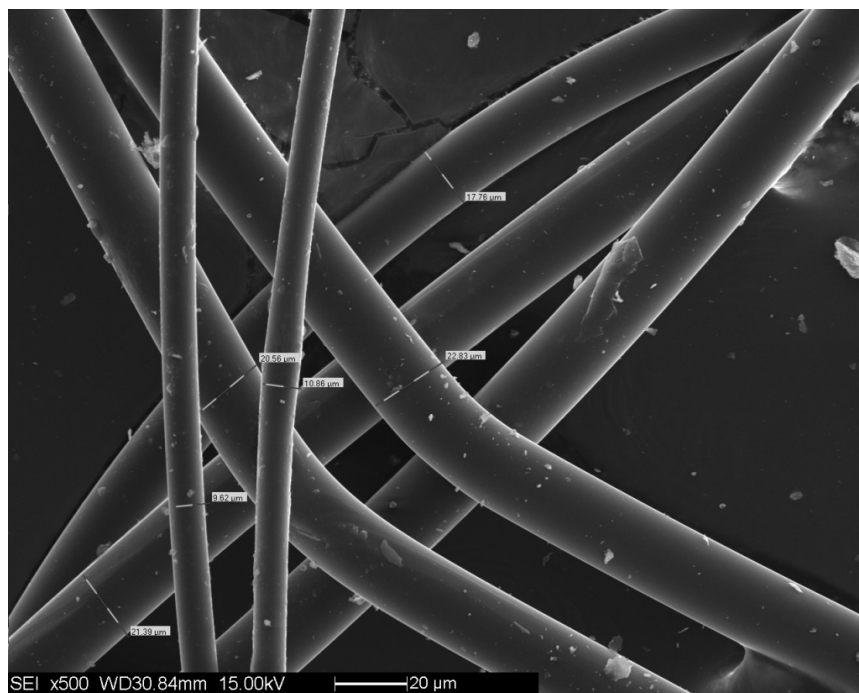


Figura 4.59 – Fibre di PET (300 °C / 40 kV / 20 rpm).

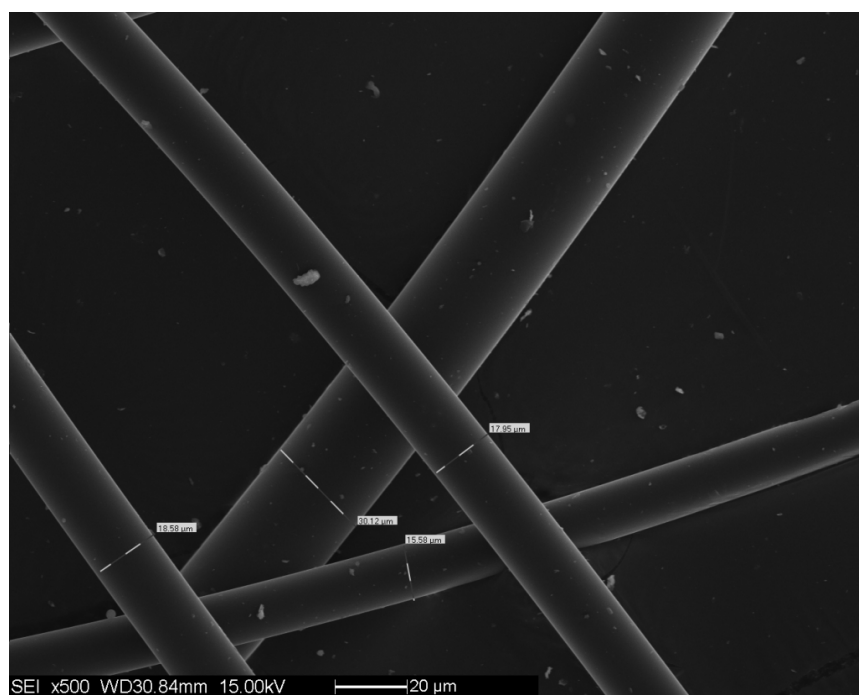


Figura 4.60 – Fibre di PET (300 °C / 60 kV / 20 rpm).

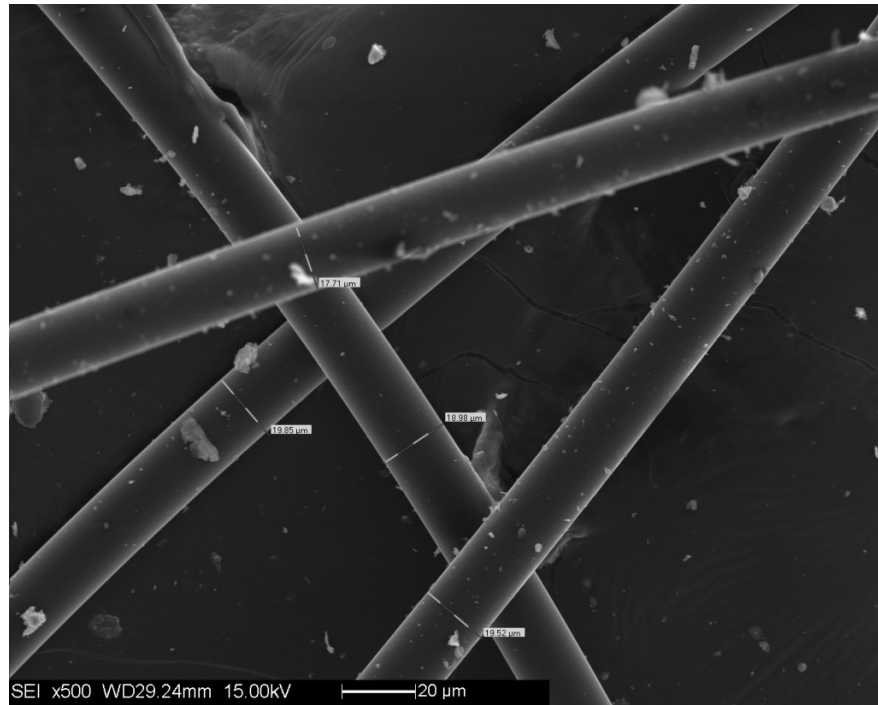


Figura 4.61 – Fibre di PET (300 °C / 70 kV / 20 rpm).

Possiamo notare che la differenza non è così evidente, tra una e l'altra foto, non si riesce a notare una chiara tendenza migliorativa a questa temperatura. L'omogeneità è buona in tutte e tre i campioni.

Vediamo le immagini relative ai 320 °C:



Figura 4.62 – Fibre di PET (320 °C / 40 kV / 20 rpm).

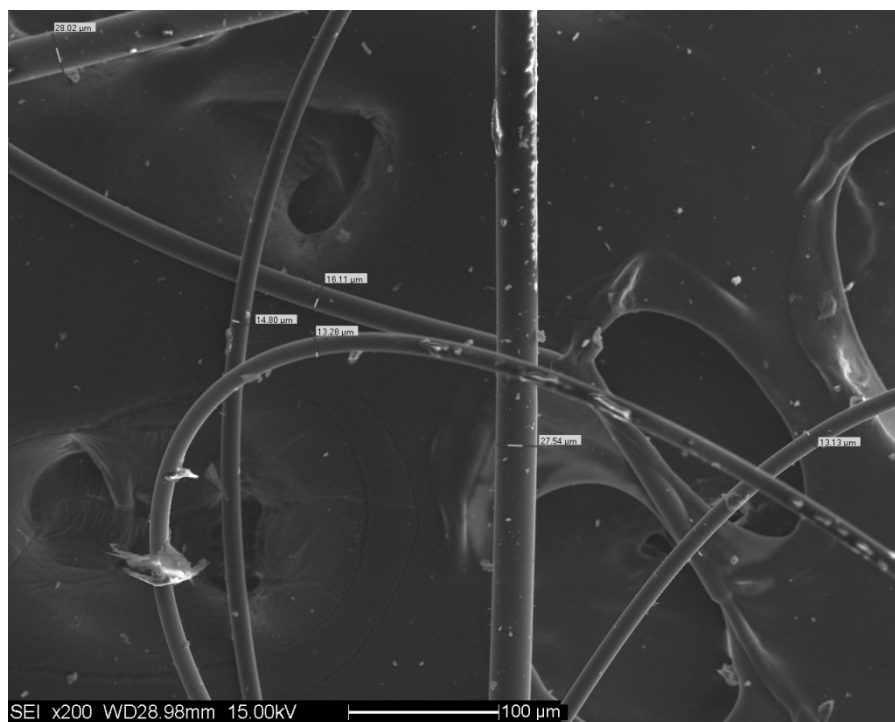


Figura 4.63 – Fibre di PET (320 °C / 60 kV / 20 rpm).

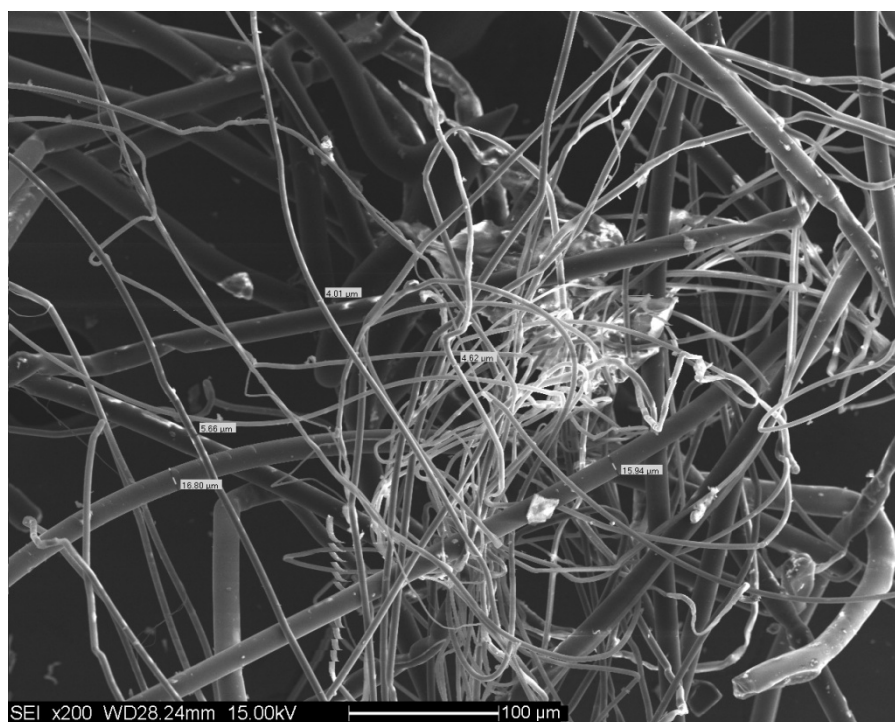


Figura 4.64 – Fibre di PET (320 °C / 70 kV / 20 rpm).

Le fibre a 40 e 60 kV (figure 4.62 e 4.63) non presentano sostanziali differenze, mentre un miglioramento lo notiamo a 70 kV (figura 4.64), in particolare alcuni filamenti si assottigliano notevolmente.

Terminiamo con le foto a 330 °C, confrontando i risultati con i diversi voltaggi:

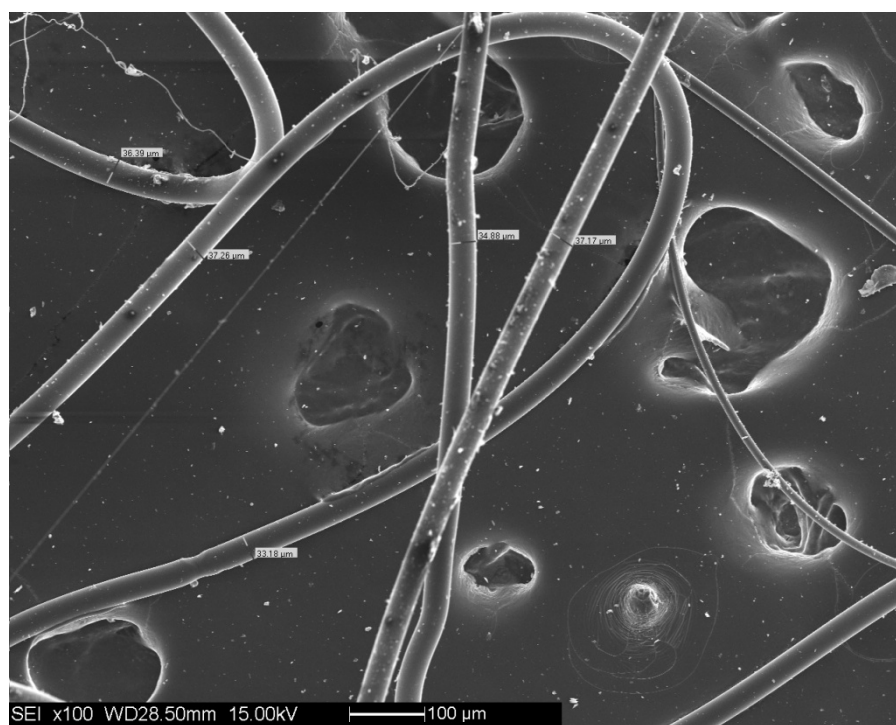


Figura 4.65 – Fibre di PET (330 °C / 40 kV / 10 rpm).

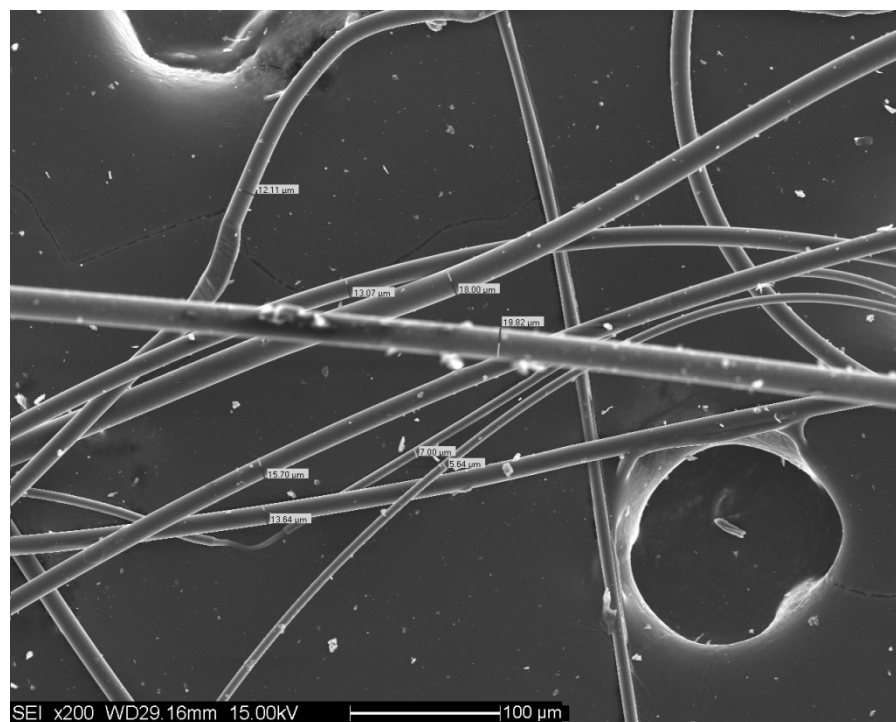


Figura 4.66 – Fibre di PET (330 °C / 60 kV / 10 rpm).

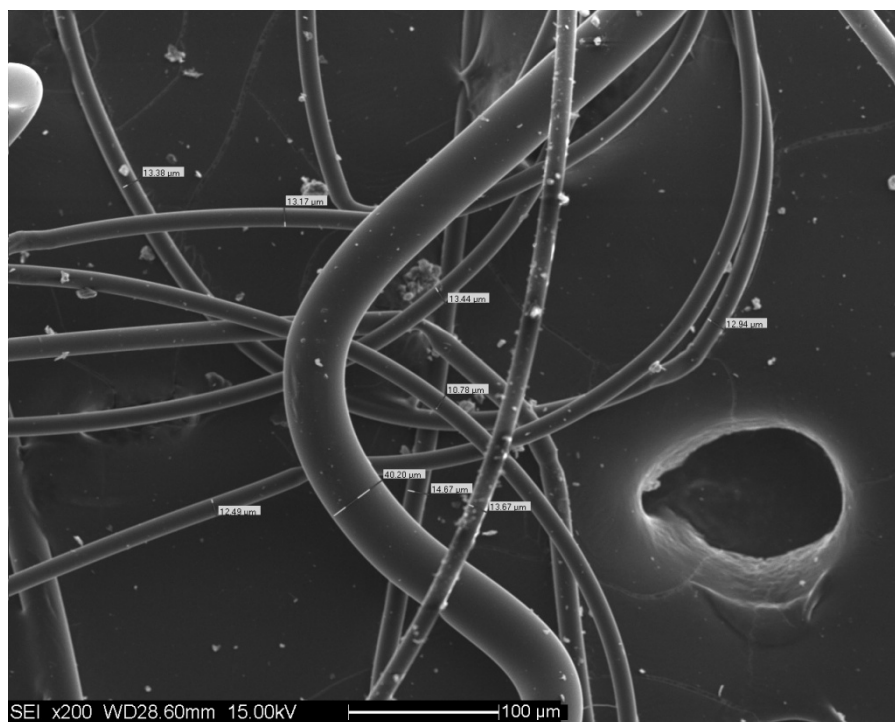


Figura 4.67 – Fibre di PET (330 °C / 70 kV / 10 rpm).

Si può notare un miglioramento, che consiste, all'incirca, nel dimezzamento del diametro delle fibre, passando da 40 kV (figura 4.65) a 60 kV (figura 4.66); non c'è apprezzabile cambiamento, invece, tra le prove a 60 kV e 70 kV (figura 4.67) per questa temperatura, anche se sono presenti mazzetti di fibre molto sottili (diametri attorno ad 1 μm nella figura 4.68):

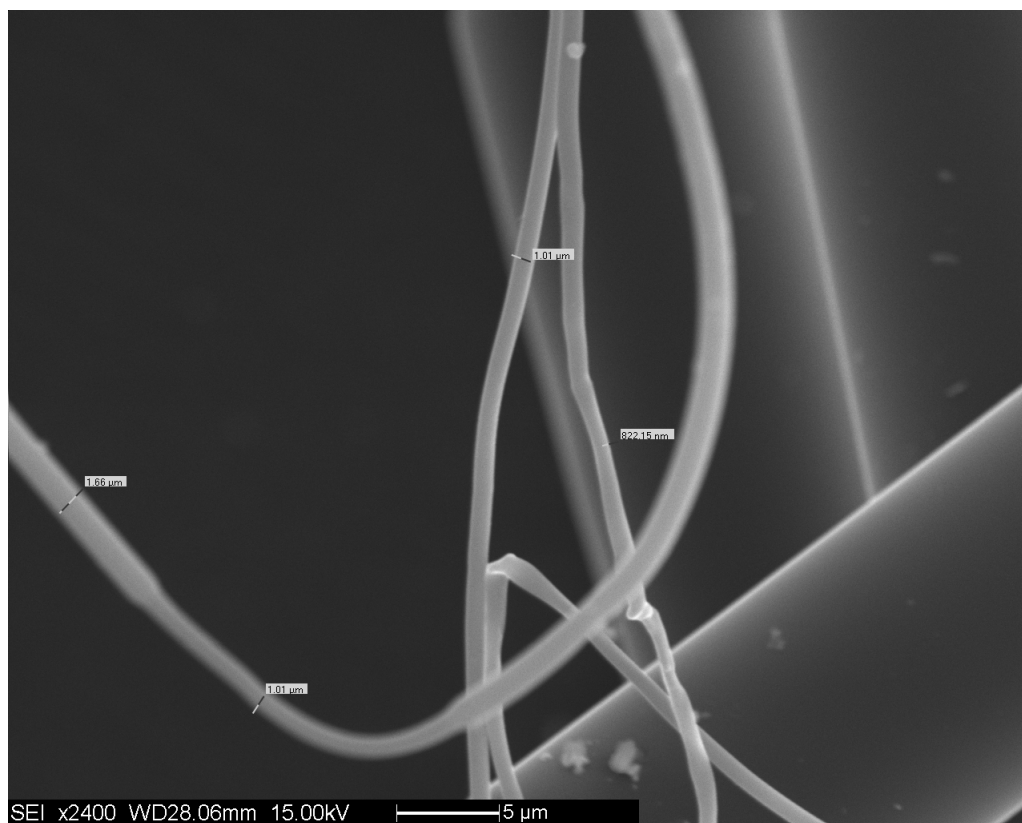


Figura 4.68 – Fibre di PET (330 °C / 70 kV / 10 rpm), particolare.

Composizione	Temperatura (°C)	Portata (rpm)	Vtaggio (V)	Diametro medio (μ)
PET	300	20	40	17.17±5.63
PET	300	20	60	20.8±5.21
PET	300	20	70	19.89±0.93
PET	320	20	40	12.16±0.86
PET	320	20	60	16.06±7.01
PET	320	20	70	8.71±7.11
PET	330	10	40	19.56±17.1
PET	330	10	60	9.38±5.71
PET	330	10	70	7.21±7.83

Tabella 4.9 – Diametro medio fibre di PET: effetto del vtaggio.

4.8.2.4 Effetto della percentuale di grafite

Sono state effettuate alcune prove con miscele di PET additivate con grafite. Per basse percentuali in peso di grafite (ad esempio 8%), questa non conferisce al PET un deciso aumento di proprietà dielettriche, per cui, come logico attendersi non si sono riscontrate sensibili variazioni, come possiamo notare in queste immagini al SEM:

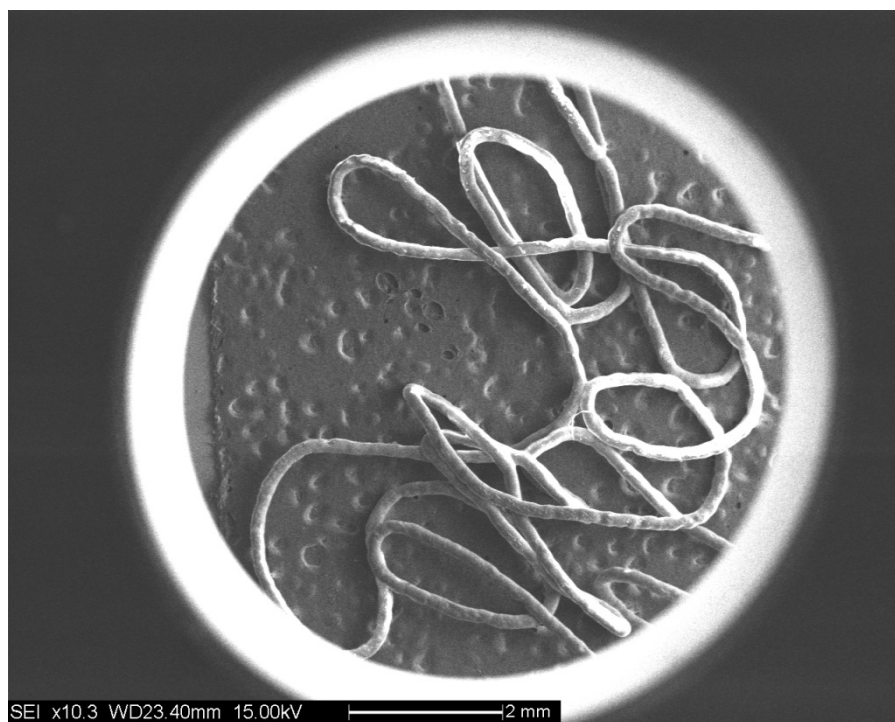


Figura 4.69 – Fibre di PET + 8% grafite (320 °C / 70 kV / 10 rpm).

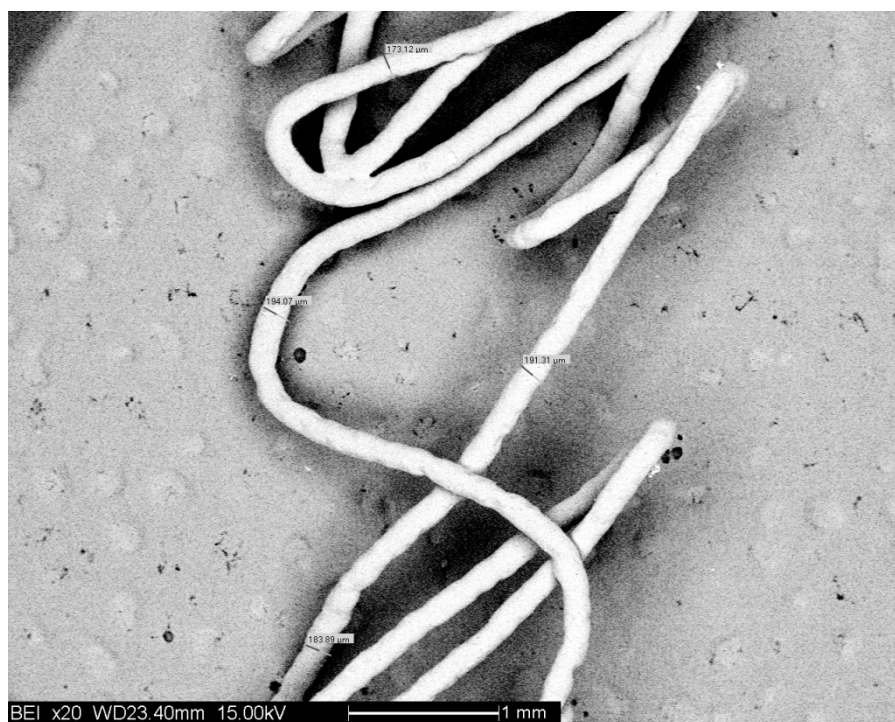


Figura 4.70 – Fibre di PET + 8% grafite (320 °C / 70 kV / 20 rpm).

L'effetto stirante del campo elettrico, come si vede in entrambe le foto (figure 4.69 e 4.70) pare essere minimo, peggiore di quello visto sul PET puro. Probabilmente la causa è da cercarsi nell'aumentata viscosità che la grafite conferisce al polimero, senza peraltro

migliorarne le proprietà dielettriche. Prevale quindi l'effetto "negativo" di aumento della viscosità sull'effetto "positivo" di riduzione della resistività.

Più interessanti le prove con il 25% di grafite, ma comunque non soddisfacenti:

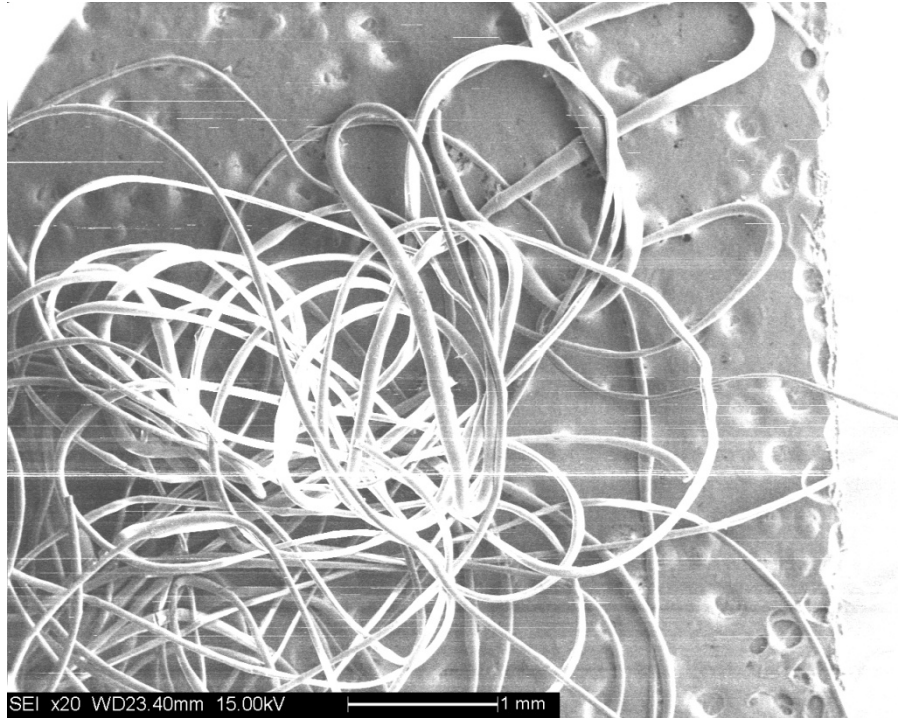


Figura 4.71 – Fibre di PET + 25% grafite (320 °C / 70 kV / 20 rpm).

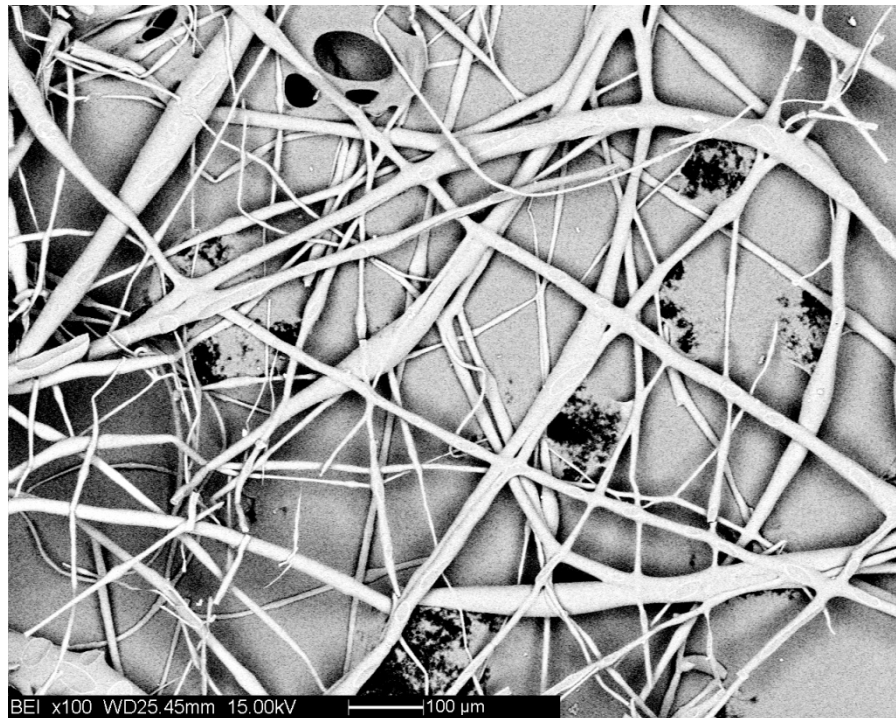


Figura 4.72 – Fibre di PET + 25% grafite (320 °C / 70 kV / 20 rpm).

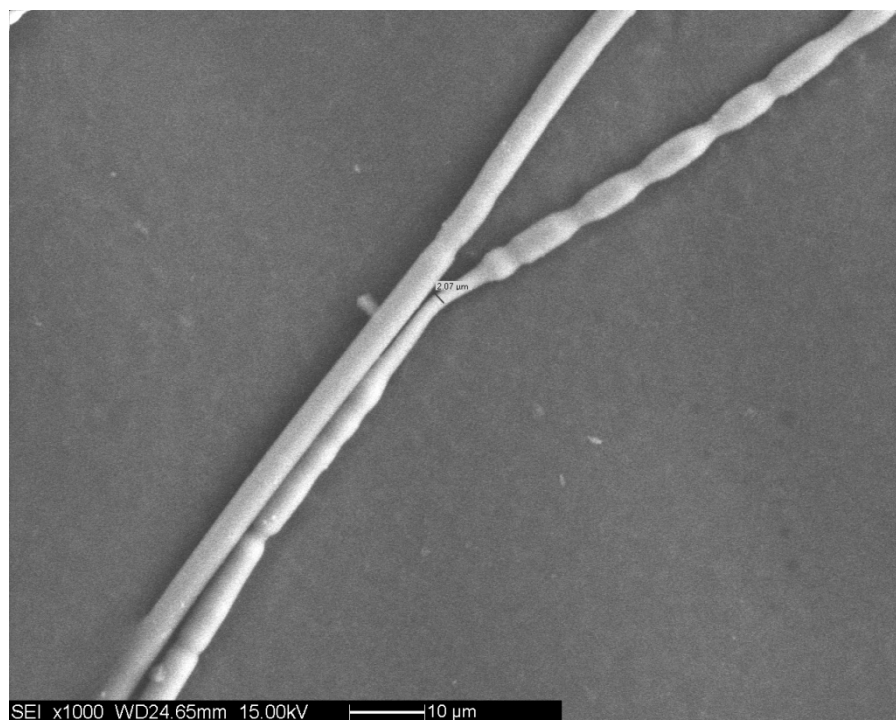


Figura 4.73 – Fibre di PET + 25% grafite (320 °C / 70 kV / 20 rpm), particolare.

E' evidente che i risultati non sono migliori di quelli ottenuti con il PET puro, sia in termini di larghezza del diametro, sia di omogeneità (in particolare nella figura 4.72 si possono notare fibre con un largo range di diametri). Alcune singole fibre comunque raggiungono larghezze molte esigue, come si vede in figura 4.73, con una fibra di diametro attorno ai 2 μm , ma rimangono casi isolati piuttosto che risultati omogenei.

Aumentando la percentuale di grafite al 30% il polimero diventa eccessivamente conduttivo, a tal punto da provocare la scarica durante il processo di melt-elettrospinning: non è stato quindi possibile produrre fibre per queste condizioni.

Composizione	Temperatura (°C)	Portata (rpm)	Voltaggio (V)	Diametro medio (μ)
PET/8% grafite	320	20	70	185.6 \pm 9.36
PET/25% grafite	320	20	70	14.2 \pm 12.4

Tabella 4.10 – Diametro medio fibre di PET: effetto della grafite.

4.8.2.5 Effetto della percentuale di CNT

Ulteriore tentativo è stato fatto aggiungendo al PET delle piccole percentuali di nanotubi di carbonio, in particolare le prove sono state effettuate allo 0.5% e al 2% in peso di CNT. Pur avendo prodotto delle miscele con quantità maggiore di nanotubi (4 e 6% in peso), ci si è resi

conto che già al 2% essi tendevano a rendere il polimero incredibilmente viscoso, impedendo di fatto l'estrusione. Inoltre è stato necessario lavorare ad alte portate e temperature oltre i 300 °C, per rendere sufficientemente fluido il fuso. Riassumendo, le prove sono state effettuate a 320 °C e 330 °C, 20 rpm e i tre soliti voltaggi, 40, 60 e 70 kV.

Vediamo le foto ottenute a 320 °C:

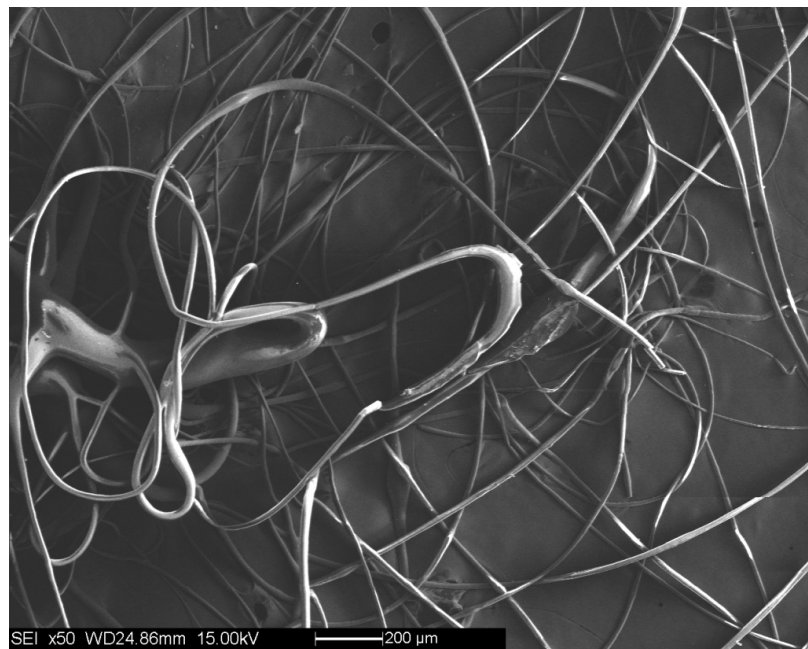


Figura 4.74 – Fibre di PET + 0.5% CNT (320 °C / 40 kV / 20 rpm).

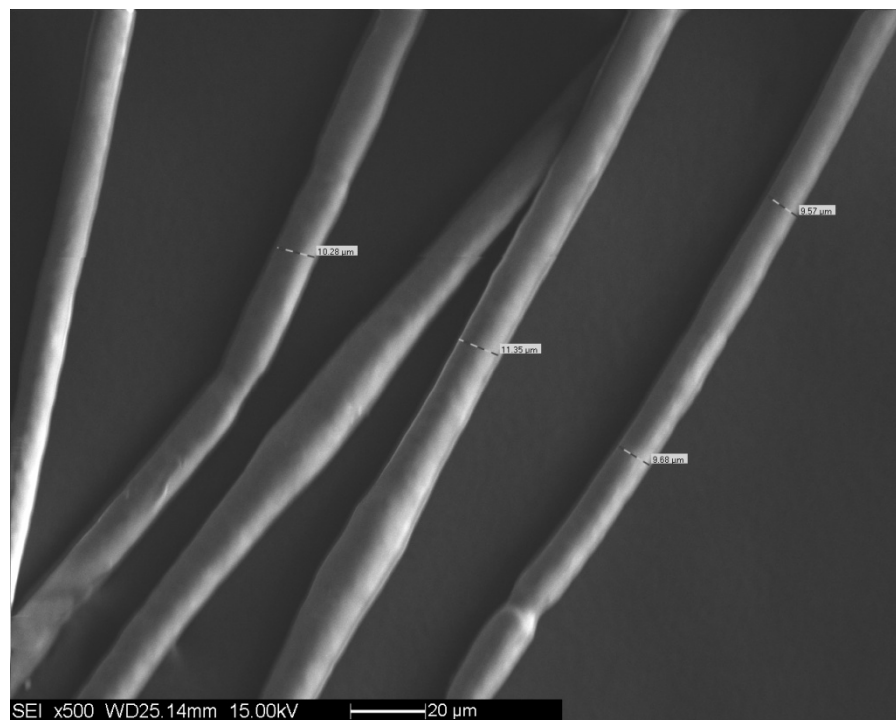


Figura 4.75 – Fibre di PET + 0.5% CNT (320 °C / 40 kV / 20 rpm), particolare.

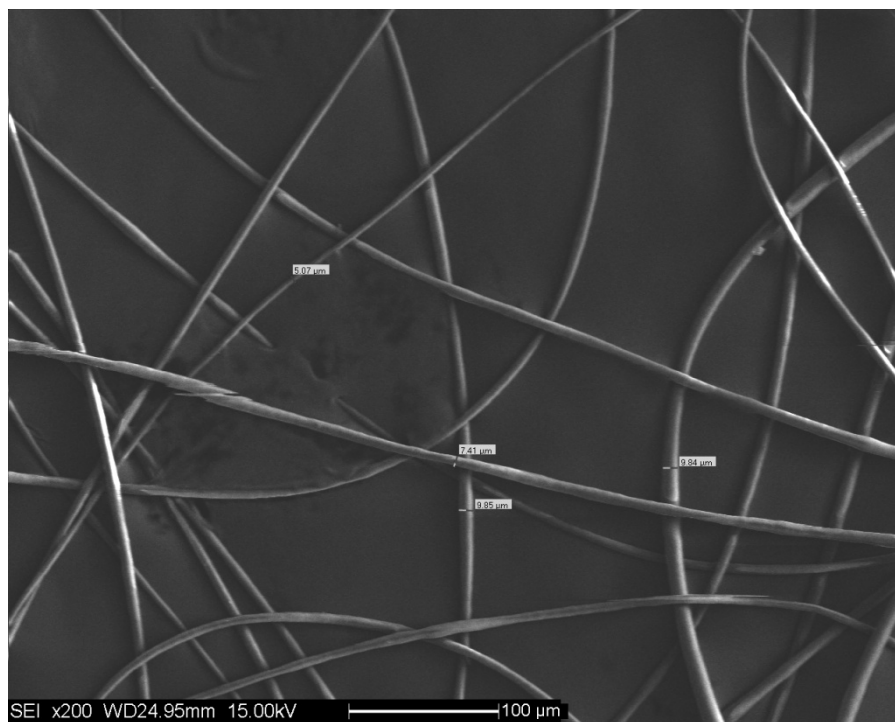


Figura 4.76 – Fibre di PET + 0.5% CNT (320 °C / 60 kV / 20 rpm).

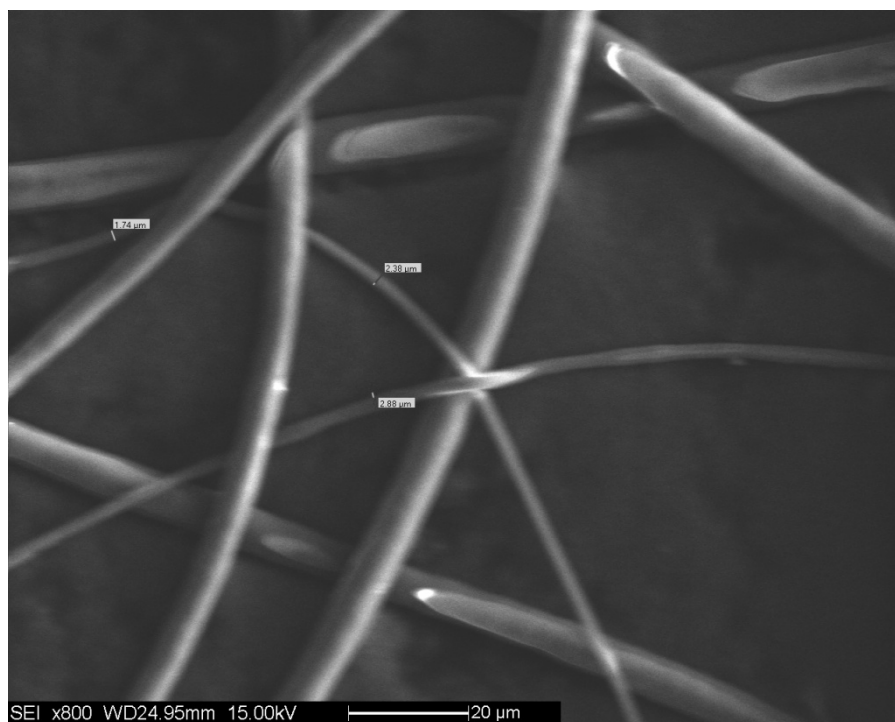


Figura 4.77 – Fibre di PET + 0.5% CNT (320 °C / 60 kV / 20 rpm), particolare.

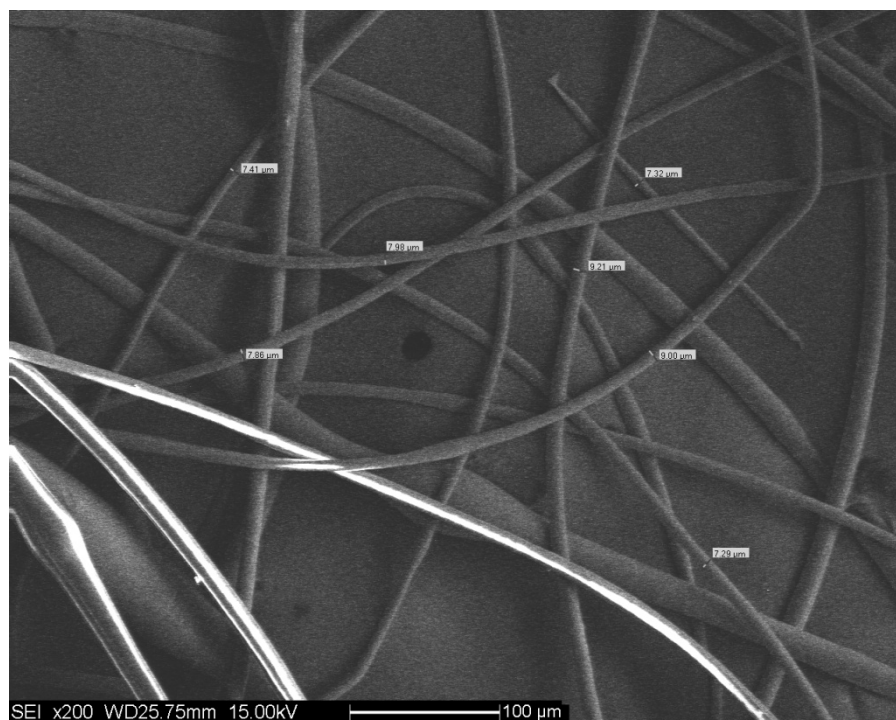


Figura 4.78 – Fibre di PET + 0.5% CNT (320 °C / 70 kV / 20 rpm).



Figura 4.79 – Fibre di PET + 0.5% CNT (320 °C / 70 kV / 20 rpm), particolare.

Si può notare un progressivo miglioramento delle prove passando da 40 a 70 kV: le fibre si assottigliano più si aumenta il voltaggio, fino ad arrivare a diametri mediamente al di sotto dei 10 μm a 70 kV. Si nota la presenza di fibre più spesse ma, in generale, l'omogeneità è buona, in particolare per i campioni a 60 (figure 4.76 e 4.77) e 70 kV (figure 4.78 e 4.79).

Passiamo alle foto delle prove a 330 °C:

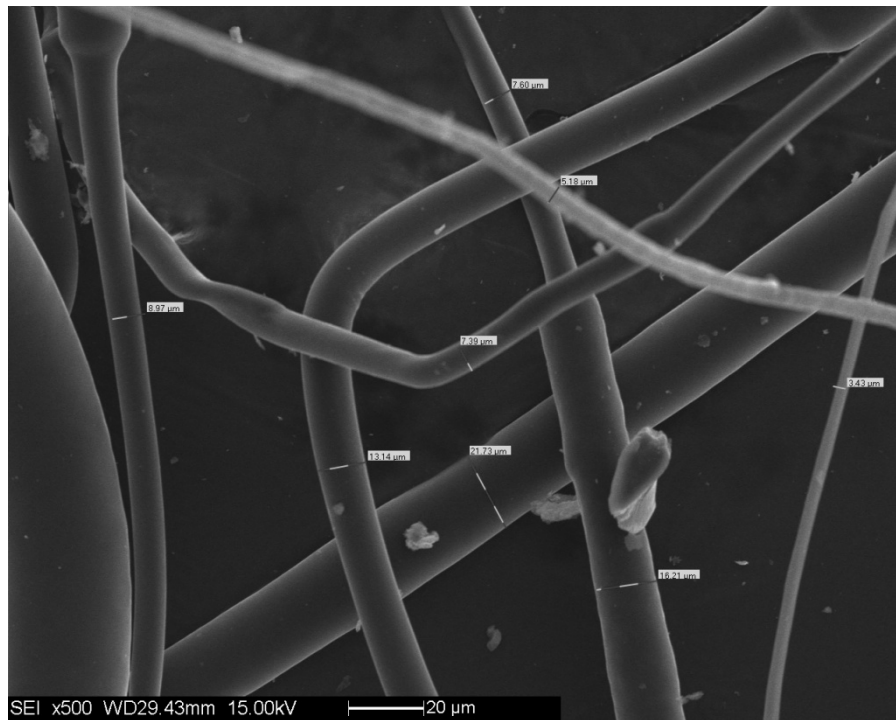


Figura 4.80 – Fibre di PET + 0.5% CNT (330 °C / 40 kV / 20 rpm).

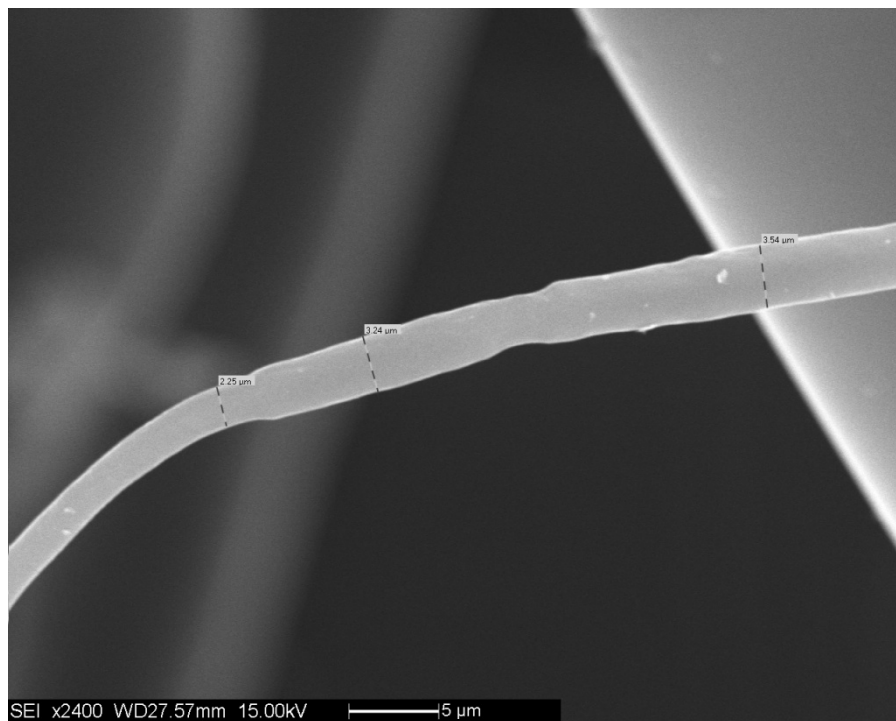


Figura 4.81 – Fibre di PET + 0.5% CNT (330 °C / 40 kV / 20 rpm), particolare.

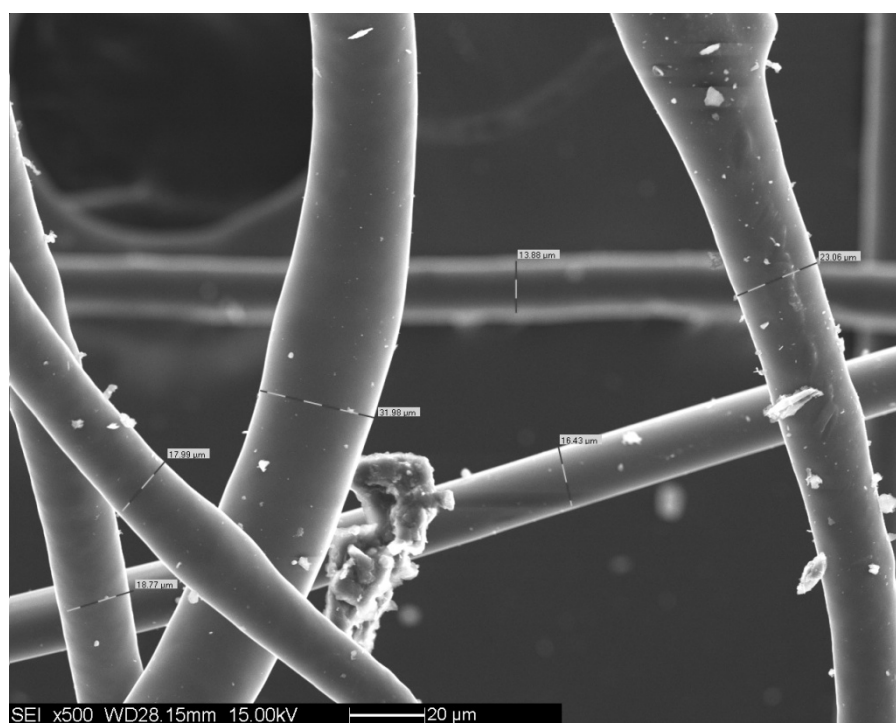


Figura 4.82 – Fibre di PET + 0.5% CNT (330 °C / 60 kV / 20 rpm).

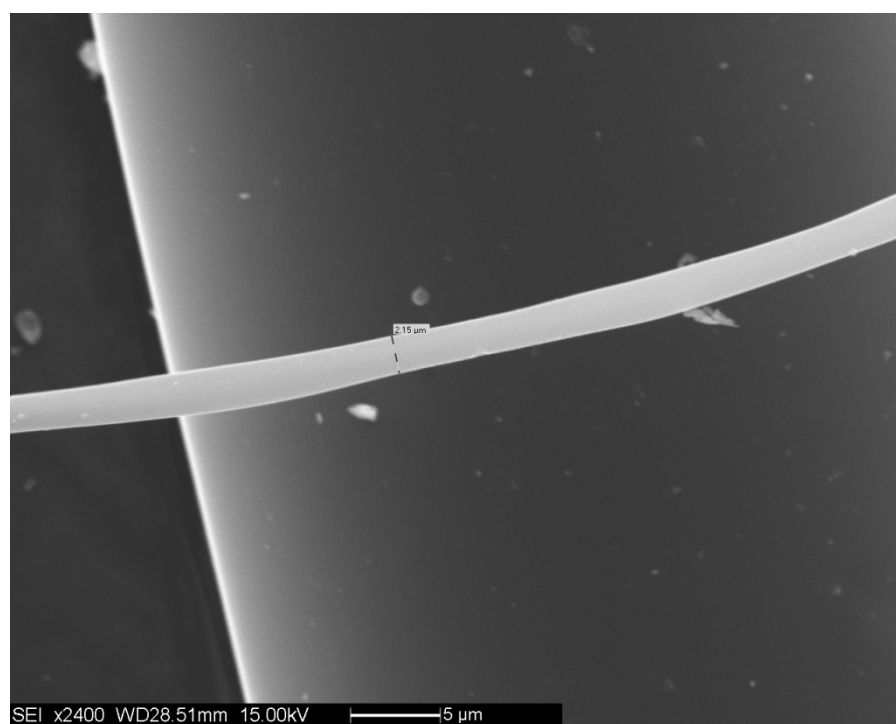


Figura 4.83 – Fibre di PET + 0.5% CNT (330 °C / 60 kV / 20 rpm), particolare.

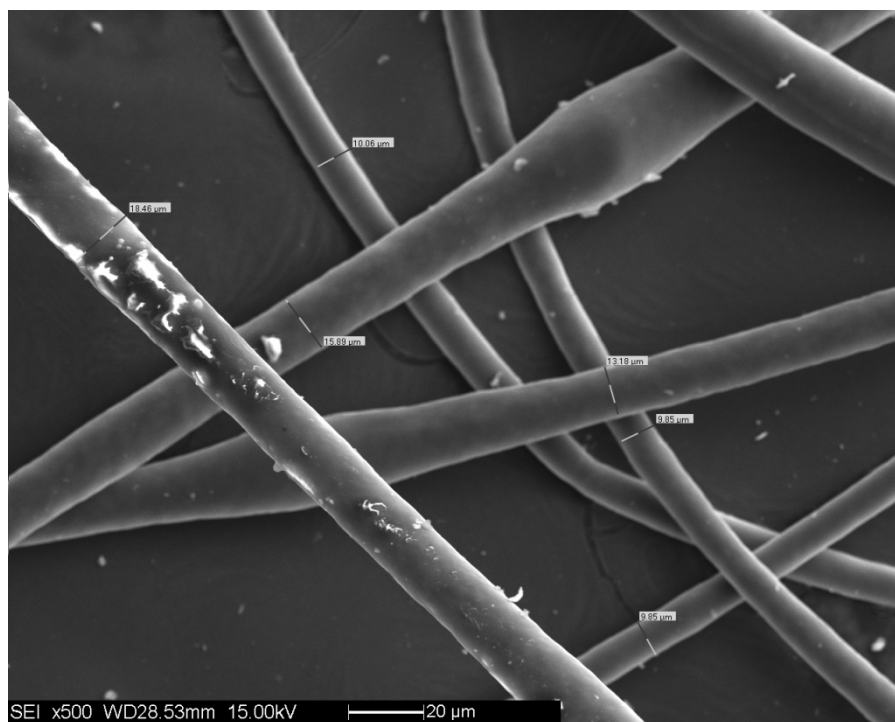


Figura 4.84 – Fibre di PET + 0.5% CNT (330 °C / 70 kV / 20 rpm).

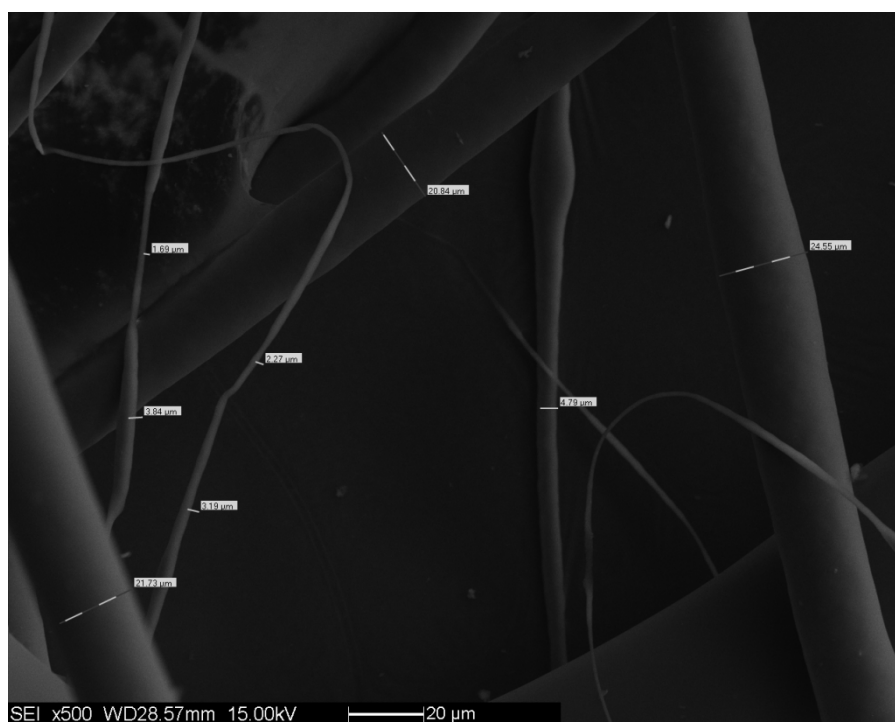


Figura 4.85 – Fibre di PET + 0.5% CNT (330 °C / 70 kV / 20 rpm).

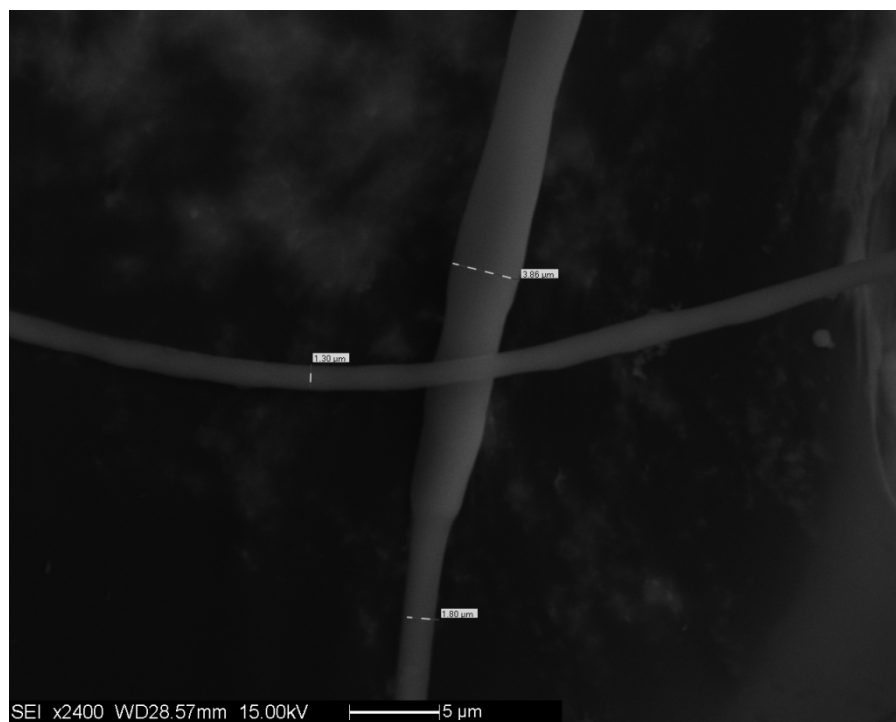


Figura 4.86 – Fibre di PET + 0.5% CNT (330 °C / 70 kV / 20 rpm), particolare.

Le foto delle prove a 330 °C evidenziano meno ordine nella progressione dei risultati, anzi le fibre a 40 kV (figure 4.80 e 4.81) sono migliori di quelle ottenute a 60 kV (figure 4.82 e 4.83): questo ribadisce ancora una volta che il voltaggio non sempre risulta il parametro decisivo. Le fibre a 70 kV (figure 4.84, 4.85 e 4.86) sono decisamente migliori di quelle a 60, e molto simili a quelle ottenute a 40. In generale i campioni degli esperimenti a 330 °C risultano leggermente peggiori di quelli a 320 °C, in particolare riguardo all'omogeneità dei filamenti: questo è ben visibile in alcune delle ultime foto mostrate, ad esempio nella 4.85, e nella 4.86, dove si può notare anche un assottigliamento di un fibra, prima con il diametro attorno ai 3 μm e poi poco sotto 2 μm.

Composizione	Temperatura (°C)	Portata (rpm)	Voltaggio (V)	Diametro medio (μ)
PET/0.5%CNT	320	20	40	11.62±4.9
PET/0.5%CNT	320	20	60	8.26±6.78
PET/0.5%CNT	320	20	70	8.77±1.72
PET/0.5%CNT	330	20	40	14.12±8.35
PET/0.5%CNT	330	20	60	23.42±16.67
PET/0.5%CNT	330	20	70	13.68±11.61

Tabella 4.11 – Diametro medio fibre di PET: effetto dei CNT.

Conclusioni

Con questo lavoro di tesi ci si era posti l'intento di studiare il processo di melt-elettrospinning attuato con un sistema estrusore/generatore/collettore piuttosto innovativo nel panorama scientifico. Una prima parte dello studio ha previsto lo studio e la realizzazione dell'apparato, che, nella versione finale, è costituito da un estrusore monovite dotato di una testa per fibre, un generatore di differenza di potenziale, un collettore ed una gabbia di Faraday opportunamente progettata. Nella progettazione di quest'ultima ci si è avvalsi di simulazioni di campo per ottenere un campo elettrico più uniforme possibile ed operare in condizioni di sicurezza.

Essendo il progetto è appena agli inizi si è attuato uno screening sui parametri fondamentali, sia relativi al processo in sé, sia riguardanti i materiali utilizzati.

Parlando dei parametri processuali, ricordiamo che sono stati analizzati i seguenti:

- temperatura della testa;
- portata dell'estrusore (rpm della vite);
- voltaggio applicato con il generatore.

Dopo le varie prove effettuate, si può affermare che la variabile più importante è la temperatura: con una variazione anche esigua i risultati possono cambiare notevolmente, anche in seguito al fatto che i polimeri fusi presentano fluidità molto differenti man mano che si aumenta il valore di questo parametro.

Per quanto riguarda la portata si può, in generale, affermare che esiste un range in cui la filatura con il melt-elettrospinning può portare a buoni risultati. Una portata molto bassa rallenta troppo il fuso che procede lungo l'estrusore e quindi non facilita una sua uscita fluida dai fori della testa. D'altra parte, aumentando troppo i giri della vite non si noteranno miglioramenti poiché c'è il rischio che la quantità di materiale che deve essere stirato dal campo elettrico risulti eccessiva e quindi non completamente "stirabile". Passando all'analisi del voltaggio, si è lavorato con valori molto elevati, in un range tra 40 e 70 kV. La tendenza generale indica che un aumento del potenziale migliora i risultati abbassando i diametri delle fibre, anche se non sempre il miglioramento è davvero apprezzabile.

Per quanto riguarda i materiali, sono stati scelti due tipi di polimeri: uno apolare, l'LDPE affinity, e uno polare, il PET. Con questa decisione si voleva vedere se il fatto di possedere dei gruppi polari nelle catene del materiale poteva essere una forte discriminante: in effetti i risultati ottenuti con i due termoplastici sono piuttosto diversi.

Partendo dall'affinity (LDPE), possiamo riassumere i risultati in alcuni punti:

- la variazione di temperatura (80 °C e 100 °C) non porta grandi miglioramenti delle fibre. Inoltre il range di temperatura non è molto vasto, poiché sopra i 100 °C il materiale diventa eccessivamente fluido impedendo un'estrusione ottimale;
- la variazione di portata e voltaggio non influiscono per nulla sulla dimensione delle fibre poiché probabilmente il materiale, non possedendo gruppi polari, non sente l'aumento del ΔV ;
- l'aggiunta all'LDPE di una certa quantità di grafite porta dei miglioramenti: con il 25% in peso di questo additivo i diametri delle fibre calano in modo sensibile, di circa un ordine di grandezza (da 300 μm a 30 μm). Una quantità minore di grafite non modifica le proprietà elettriche del materiale (come è evidenziato dalle analisi DEA), mentre una quantità maggiore rischia di far diventare il polimero conduttore, con la conseguente impossibilità di generare una ddp tra testa dell'estrusore e collettore;
- l'aggiunta di nanotubi di carbonio porta alla diminuzione generale dei diametri. Il 2% in peso di CNT non modifica sostanzialmente le proprietà elettriche del polimero, mentre al 4% si notano i primi miglioramenti. I risultati più interessanti si sono visti al 6% di nanotubi: le fibre sono molto sottili rispetto alle altre prove (fibre sui 20 μm) e presentano una buona omogeneità. Il problema è legato alla viscosità del materiale con una quantità maggiore di CNT (8%), che lo rende non processabile con l'estrusore;
- l'aggiunta (20% in peso) di un plastificante (Hexamoll® Dinch) alla miscela di affinity con l'8% di CNT lo rende processabile, ma non migliora le fibre ottenute.

Passiamo al PET, facendo le seguenti considerazioni:

- la temperatura ha un'importante influenza sui risultati: a 300 °C le fibre spesse presentano diametri maggiori rispetto a quelle a 320 e 330 °C, che invece raggiungono diametri anche di pochi micron, e in alcuni casi anche sotto il micron. Le differenze tra 320 e 330 °C sono meno evidenti: nel primo caso le fibre sono più omogenee, mentre, aumentando la temperatura di 10 °C esse diventano leggermente più fini ma con un range di diametri più largo;

- la portata influenza le prove: aumentando questo parametro (fino a 20 rpm) il diametro delle fibre diminuisce. Il salto maggiore si ha dopo i 5 rpm, mentre le diversità tra i risultati ottenuti a 10 e 20 rpm sono poco accentuati;
- il voltaggio è risultato il parametro di processo meno determinante in quanto per molte prove non è stato riscontrato un grande assottigliamento delle fibre aumentando il potenziale, come ci si poteva aspettare. Mediamente si può affermare comunque che le fibre migliori sono state ottenute a 70 kV, senza però poter generalizzare questa tendenza a tutte le prove;
- l'aggiunta della grafite in quantità piuttosto elevata (25%) riduce leggermente i diametri delle fibre rispetto al PET puro, a danno però dell'omogeneità. Un dosaggio minore di grafite (8%) porta effetti negativi in quanto l'aumento della viscosità predomina sull'esiguo miglioramento della conducibilità; con percentuali maggiori il PET diventa conduttore e quindi risulta impossibile lavorarlo con il melt-elettrospinning;
- l'aggiunta dello 0.5% di nanotubi di carbonio al PET porta un leggero calo dei diametri: in particolare a 320 °C le fibre si presentano piuttosto sottili (al di sotto dei 10 μm) e omogenee. A 330 °C, invece, i risultati peggiorano leggermente, in particolare riguardo all'omogeneità. Una quantità maggiore di nanotubi aumenta notevolmente la viscosità del materiale, che, quindi, non è più processabile.

Proprio perché si sta parlando di un progetto appena avviato, ma che comunque sembra possa dare, in futuro, ottimi risultati, viste le premesse, è importante pensare ad alcune idee per gli sviluppi futuri:

- la testa dell'estrusore può essere modificata in modo tale da far arrivare al fuso, in uscita dai fori, un getto d'aria compressa e ad alta temperatura che lo assottigli, prima dell'entrata nel campo elettrico; quando poi il fuso entra nel campo è pronto per essere filato, ma si parte (proprio per l'effetto dell'aria) da spessori più esigui, per arrivare a diametri molto sottili. In pratica l'idea è quella di accoppiare il processo del melt-elettrospinning a quello del melt-blown;
- progettare una copertura che rivesta la zona della testa, fino ad arrivare al collettore in modo tale da limitare le dispersioni di calore, per mantenere più elevata la temperatura nella zona in cui è applicato il campo elettrico. Chiaramente sarà necessario non

evitare che un potenziale sistema di riscaldamento di questa zona non crei interferenze nel campo elettrico all'interno della gabbia;

- agire sul materiale, utilizzando polimeri diversi e/o additivi, come già fatto in questo lavoro di tesi, in modo da ridurre la viscosità del fuso polimerico e la resistività elettrica.

Bibliografia

1. Michieli M., *Studio del processo di elettrospinning per la produzione di nanofibre polimeriche per filtri industriali*, tesi di laurea in ingegneria chimica, DPCI, Università di Padova, a. a. 2006-2007.
2. Huang Z.-M., Zhang Y.-Z., Kotaki M., Ramakrishna S., *A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites*. Composite Science and Technology, 2003; 63.
3. Larrondo, L., Manley, R.S.J., *Electrostatic fiber spinning from polymer melts: Experimental observations on fiber formation and properties*. Journal of Polymer Science, 1981; 19, 909.
4. Larrondo, L., Manley, R.S.J., *Electrostatic fiber spinning from polymer melts: Experimental observations on fiber formation and properties*. Journal of Polymer Science, 1981; 19, 921.
5. Larrondo, L., Manley, R.S.J., *Electrostatic fiber spinning from polymer melts: Experimental observations on fiber formation and properties*. Journal of Polymer Science, 1981; 19, 933.
6. Kim, J.S., Lee, D.S., *Thermal properties of electrospun polyesters*. Polymer Journal, 2000; 32, 616.
7. Chun I., PhD Dissertation, University of Akron, 1995.
8. Scarinci G., Bernardo E., *Introduzione ai Materiali Polimerici*. Edizioni Libreria Progetto, Padova, 2006; 82.
9. Tian S., Ogata N., Shimada N., Nakane K., Ogihara T., Yu M., *Melt electrospinning from Poly(L-lactide) Rods Coated with Poly(ethylene-co-vinyl alcohol)*. Journal Polymer Science, 2009; 113, 1285.
10. Lee S., Obendorf S. K., *Developing Protective Textile Materials as Barriers to Liquid Penetration Using Melt-Electrospinning*. Journal Polymer Science, 2006; 102, 3432.
11. Zhemayev E., Zhou H., Joo Y. L., *Modeling of non-isothermal polymer jets in melt electrospinning*, Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2008; 153, 101-102.
12. Deng R., Liu Y., Ding Y., Xie P., Luo L., Yang Weimin, *Melt electrospinning of Low-Density Polyethylene Having a Low-Melt Flow Index*. Journal Polymer Science, 2009; 114, 167.
13. Yang C., Jia Z., Wang K., Xu Z., Guan Z., Wang L., *Exploration of Melt-Electrospinning Based on the Novel Device*, International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials, Harbin, 2009; 1224.

14. Shimada N., Tsutsumi H., Nakane K., Ogihara T., Ogata N., *Poly(ethylene-co-vinyl alcohol) and Nylon 6/12 Nanofibers Produced by Melt Electrospinning System Equipped with a Line-Like Beam Melting Device*. Journal Polymer Science, 2010; 116, 2998-2999.
15. Ogata N., Shimada N., Yamaguchi S., Nakane K., Ogihara T., *Melt-Electrospinning of Poly(ethylene terephthalate) and Poly(alirite)*. Journal Polymer Science, 2007; 105, 1128.
16. Dalton P. D., Klinkhammer K., Salber J., Klee D., Möller, *Direct in Vitro Electrospinning with Polymer Melts*. Biomacromolecules, 2006; 7, 686-687.
17. Lyons M. J., *Melt-electrospinning of Thermoplastic Polymers: An Experimental and Theoretical Analysis*. PhD thesis submitted to the Faculty of Drexel University, 2004.
18. Kadomae Y., Maruyama Y., Sugimoto M., Taniguchi T., Koyama K., *Tacticity and Fiber Diameter in Melt-electrospinning of Polypropylene*. Fibers and Polymers, 2009; 10 (3), 275-276.
19. Dalton P. D., Grafahrend D., Klinkhammer K., Klee D., Möller M., *Electrospinning of polymer melts: Phenomenological observations*. Polymer, 2007; 48, 6824-6825.
20. Wang X.-f., Huang Z.-M., *Melt-electrospinning of PMMA*. Chinese Journal of Polymer Science, 2010; 28(1), 47.
21. Corniani E., *Poliuretani termoplastici caricati con nanotubi in carbonio per applicazioni elettricamente conduttive*, tesi di laurea in ingegneria dei materiali, DPCI, Università di Padova, a. a. 2003-2004.
22. Shenoy A. V., Saini D. R., *Melt Flow Index: More Than Just a Quality Parameter. Part I*. Advances in Polymer Technology, 2003; 6(2), 1-58.
23. Consulenza dell'ing. Claudio Ceretta.

Siti web

<http://www.dow.com>

<http://www.satef-ha.it>

<http://www.nanocyl.com>

<http://www.wikipedia.com>

<http://www.basf.com>

Ringraziamenti

Innanzitutto desidero ringraziare il prof. Michele Modesti e la prof.ssa Alessandra Lorenzetti per avermi dato la possibilità e la responsabilità di sviluppare questo nuovo lavoro di ricerca, mettendomi nelle condizioni di farlo durante tutto il periodo del tirocinio: spero di essere stato all'altezza del compito.

Un grazie enorme (se dovessi dargli la giusta grandezza sul testo non ci starebbe!) va alla mia famiglia, ovvero i miei genitori e i miei fratelli, che in questi anni mi hanno supportato, moralmente ed economicamente: invece di mandarmi a 'zappare i campi' hanno sempre appoggiato la mia volontà di investire 5 anni di vita per prendere una laurea che mi servirà nel futuro (sembra cosa scontata ma io so che non lo è per niente!). Grazie, grazie, grazie.

Ringrazio gli amici di sempre che sono stati determinanti per il mio lungo (18 anni, e finalmente si arriva al traguardo!!!) percorso scolastico e universitario: Mattia (dopo tanto studio, e tante feste, ormai siamo colleghi e ci godremo un po' di ferie!), Matteo L.R. (una persona (poco) raccomandabile con cui ho passato un sacco di bei momenti), Alberto R. (lo conosco da una vita e posso dire che se non ci fosse bisognerebbe crearlo!) , Alberto C. (chissà quando riuscirò a batterlo a tennis!), Caterina (futura parrucchiera di successo), Giulio (in trasferta tra i ghiacci finlandesi).

A questo gruppo di amici voglio aggiungere, nei ringraziamenti, anche quelli conosciuti da meno tempo ma con i quali ho condiviso ugualmente bellissime esperienze (tutto è partito da una vacanza a Barcellona, che in pratica ha cambiato l'ultimo pezzo della mia vita, quindi ringrazio anche la capitale della Catalogna!): la Combricola di Valle (copyright sig. Randon) prima di tutti, ovvero Mariano (amicizia giovane ma molto intensa), Luisa (la bionda romana), Chiara (la bionda milanese) e Debora (la mora rimasta in zona); poi tutti gli altri della vallata più bella del mondo, Alessia, Andrea F., Michele, Elena, Lisa, Matteo (Muga), (Ar)Monica, Gloria, Gioia, Luca, Andrea C.

Un grosso grazie va ai miei colleghi di università (quanta formalità!), in particolare a quelli con cui ho passato i migliori momenti: Michela (anche se la prendo sempre in giro lei accetta con filosofia...spero!), Fabio (ormai adottato dal Giappone), Agnese (o meglio Virgy, che ora se la spassa in Svizzera), Laura (abitante dei monti), Tommaso (massimo esperto di birra d'Irlanda), Chiara e Andrea. Senza di voi i miei 5 anni a Padova non sarebbero stati gli stessi: oltre a seguire corsi su corsi e a passare in scioltezza esami su esami, ho vissuto grandi emozioni (e numerose cene!) per merito vostro. Bravi materialisti (in tutti i sensi)!!

Voglio ringraziare i numerosi personaggi presenti in laboratorio durante il periodo di tesi, che, in un modo o nell'altro, mi hanno aiutato nella ricerca: Michela (per le belle chiacchierate durante le pause caffè e per i suoi innumerevoli tentativi, a testa bassa, di produrre membrane fotocatalitiche), Daniele (per aver fatto muro comune contro i chimici e

per i numerosi aiuti da lui offerti), Stefano M. (per la sua simpatia e soprattutto per le ore infinite passate insieme al SEM a sfibrarsi insieme), Stefano B., Denis, Fabio, Silvia, Jacopo, Martina, Stefano D., Marco e l'efficientissimo Romeo, che oltre ad essere un ottimo tecnico è pure un po' filosofo ed oratore: io e la scienza vi ringraziamo.

Un grazie all'Università di Padova, in particolare ai professori di cui ho seguito i corsi, sono stati sicuramente determinanti nella mia crescita culturale e professionale.

Ringrazio anche professori e colleghi del liceo classico Pigafetta, dove ho passato i 5 anni delle superiori: sono stati anni di studio intenso ma molto importanti per la mia formazione, grazie a loro posso vantarmi di essere un ingegnere con una profonda cultura classica (viva la modestia!!).

Infine lancio un grazie anche a tutti coloro che non sono stati citati (non me ne vogliano ma la memoria non è il mio forte!) ma che, in un modo o nell'altro, hanno contribuito a portarmi fino a dove sono arrivato.